



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Florian HILT

le jeudi 16 avril 2015

Titre :

Développement de revêtements phosphorés à propriétés retardatrices de flamme synthétisés par polymérisation plasma à la pression atmosphérique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (UMR 5213) / Central Materials Laboratory (MRT-LIST)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Nicolas GHERARDI
Patrick CHOQUET

Chargé de Recherche (HDR) au CNRS
Directeur de Recherche

LAPLACE, Toulouse
LIST, Luxembourg

Jury :

N. MERBAHI

Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse 3

Président du Jury

F. ARÉFI-KHONSARI
M. JIMENEZ

Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
Maître de Conférences (HDR) à l'Université Lille 1

Rapporteuse
Rapporteuse

J. LEVALLOIS-GRÜTZMACHER

Professeur à l'ETH Zürich, Suisse

Examinatrice

*« Quand le dernier arbre aura été abattu,
Quand la dernière rivière aura été empoisonnée,
Quand le dernier poisson aura été pêché,
Alors on saura que l'argent ne se mange pas. »*

Geronimo

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier les membres du jury : Nofel Merbahi, Président du Jury, Farzaneh Aréfi-Khonsari et Maude Jimenez, Rapportrices, et Joëlle Levalois-Grützmacher, Examinatrice, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance et pour avoir accepté d'évaluer mes travaux.

Je souhaite exprimer mes plus sincères remerciements à Patrick Choquet et Nicolas Gherardi qui ont été d'excellents directeurs de thèse. Je leur suis reconnaissant pour le temps qu'ils ont consacré à mon travail, leurs conseils, mais également pour la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que pour leur grande sympathie. Je n'oublie pas bien sûr David Duday, l'encadrant de l'ombre, qui a montré tout au long de ma thèse un réel intérêt pour mon travail et s'est rendu extrêmement disponible pour me conseiller, me donner de nombreuses idées et m'épauler pendant ces années.

Mes remerciements vont également à toutes les autres personnes qui ont participées plus largement à ce projet : Valérie Toniazzo, Julien Bardon, Serge Bourbigot, Jean-Luc Gardette, Abdelghani Laachachi, David Ruch et Kadir Apaydin.

Un très grand merci à tous mes collègues d'(ex-)UTS avec qui j'ai passé d'excellents moments que cela soit au labo, en D1.12 ou dans les canapés rouges : Élodie, Katja, Maryline, Jean-Baptiste, Kamal, Nicolas, Rémy, Rémi, Sergey, Simon et Thomas.

À la confrérie des Alpha-Oméga (Vincent, Rodolphe, Mouss, Sébastien, Cédric) je dirais simplement : « Ce fût une belle thèse ! ». Tout le reste sera gardé sous silence. Je n'oublie pas tous les autres partenaires de la F1.14 : Olga, Nohora, Abdou, Anton, Jonathan, Philip, Simon M., qui ont dus subir le « posage » des $\frac{\alpha}{\omega}$.

Je remercie également Mathieu pour son aide précieuse, Gilles, Joffrey et Nicolas D. pour leurs analyses et conseils, et j'ajouterais Thierry pour remercier l'ensemble du groupe pour les immuables vendredis midis ainsi que pour leur camaraderie.

*Enfin un très grand merci à toutes les autres personnes avec qui j'ai passé de bons moments que cela soit au foot, au QG, dans les couloirs, aux bars... : Cécile, Céline, Servane, Bianca Rita, Didier, Guillaume, Kevin, Nourredine, Samir, Arnaud, Stéphane, Nicolas C., Vishal, Patrick G., Olivier, Esther, Brahime, Nathalie, Jérôme, Kahinna, Laurence, Sébastien B., Cédric G., Naoufal, Michèle, Corinne, Gaëlle, Mads, Maël, Geoffroy et à tous ceux que j'ai oublié involontairement.
Petite dédicace à David et Fabien de l'accueil et à Jacopo de Toulouse.*

Merci à ma famille, ma mère et mes deux frères !

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Introduction générale.....	15
 Chapitre 1. Étude Bibliographique	 23
Introduction.....	25
1. Fonctionnalisation de surface de (nano)matériaux par des groupements phosphorés en voie humide	27
1.1. Intérêts et applications de la fonctionnalisation par des groupes phosphorées	27
1.1.1. Biomatériaux : de la biologie au biomédical.....	27
1.1.2. Interfaces pour l'adhésion et l'anticorrosion	28
1.1.3. Retardateurs de flammes.....	28
1.1.4. Systèmes électroniques organiques et cellules photovoltaïques.....	29
1.1.5. Autres applications.....	30
1.2. Méthodes de fonctionnalisation en « voie humide »	30
1.2.1. Le procédé sol-gel.....	30
1.2.2. Le greffage chimique.....	32
1.2.2.1. Le greffage chimique de molécules.....	32
1.2.2.2. Le greffage chimique de polymères.....	34
1.2.3. L'adsorption physique	35
1.2.4. Le traitement électrochimique	36
1.3. Bilan & Alternative : la voie sèche.....	37
2. Dépôts de revêtements phosphorés par voie sèche	38
2.1. Dépôt chimique en phase vapeur.....	38
2.2. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	39
2.2.1. Définition d'un plasma	39
2.2.2. Principe des décharges à barrière diélectrique.....	41
2.2.3. Dépôts de couches minces organiques par AP-DBD : la polymérisation plasma	42
2.2.3.1. Polymérisation plasma : définition	43
2.2.3.2. Structure et composition chimique des polymères plasma.....	43
2.2.3.3. Mécanismes de polymérisation plasma	44
2.2.3.4. Les paramètres opérationnels	47
2.2.3.5. La pulsation du plasma	48

2.3. Élaboration de revêtements phosphorés.....	50
2.3.1. Polymérisation et greffage induits par plasma	50
2.3.2. Procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à basse pression.....	54
2.3.3. Résumés des méthodes de dépôt et des propriétés des revêtements élaborés	56
2.3.3.1. Différents procédés de dépôt.....	56
2.3.3.2. Compositions chimiques	58
2.3.3.3. Propriétés anti-feu	61
3. Conclusions du Chapitre 1.....	62
Références	64

Chapitre 2. Dispositif expérimental et méthodes d'analyses77

Introduction.....	79
1. Développement du réacteur AP-PECVD	81
1.1. Dispositif expérimental.....	81
1.1.1. Réacteur DBD.....	82
1.1.2. Système d'introduction du monomère.....	83
1.1.2.1. Circuit de gaz	83
1.1.2.2. Système de bullage.....	84
1.1.2.3. Injection par Nébulisation-Vaporisation contrôlée.....	86
1.1.3. Générateur haute tension	88
1.2. Propriétés électriques de la décharge	88
1.2.1. Modélisation en l'absence de décharge.....	90
1.2.2. Modélisation lorsque la décharge est amorcée.....	92
1.2.3. Puissance dissipée dans la décharge.....	96
1.3. Propriétés optiques de la décharge.....	97
2. Matériaux	99
2.1. Substrats.....	99
2.1.1. Wafer de silicium.....	99
2.1.2. Papier aluminium.....	99
2.1.3. Feuille de polymères	99
2.2. Précurseur.....	99
2.3. Gaz.....	100
3. Méthodes d'analyse.....	100
3.1. Mesure de la vitesse de dépôt.....	100
3.1.1. Profilométrie.....	100

3.1.2. Ellipsométrie	100
3.1.3. Mesure de la masse déposée	101
3.2. Analyses morphologiques.....	101
3.2.1. Microscopie optique.....	101
3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	101
3.3. Analyses chimiques des revêtements	102
3.3.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	102
3.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	102
3.3.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	102
3.3.3.1. Suivi de la stabilité hydrolytique des films.....	103
3.3.3.2. Cartographie FT-IR.....	104
3.3.4. Spectrométrie de masse	104
3.3.4.1. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	104
3.3.4.2. Spectromètre de masse LTQ-Orbitrap Elite™	105
3.3.5. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide.....	108
3.4. Analyse des propriétés thermiques et du comportement au feu.....	109
3.4.1. Cône calorimètre.....	109
3.4.2. UL-94	110
3.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	112
3.5. Protocole de vieillissement.....	112
Références	114

Chapitre 3. Étude des mécanismes de dépôt de polymère plasma à partir de TriÉthylPhosphate (TEP)117

Introduction.....	119
1. Choix du précurseur.....	121
2. Étude de la croissance du revêtement.....	122
2.1. Étude des paramètres de dépôt en mode statique.....	122
2.1.1. Influence de la composition gazeuse	122
2.1.2. Influence des paramètres électriques.....	125
2.1.3. Influence de l'ajout d'oxygène comme additif gazeux.....	126
2.1.4. Synthèse des conditions choisies pour le dépôt de ppTEP.....	127
2.2. Étude du dépôt réalisé en mode dynamique.....	128
2.2.1. Étude de la morphologie	128
2.2.2. Étude de la chimie de surface	129

2.2.3. Mécanisme de croissance du dépôt.....	137
3. Étude de la stabilité du revêtement ppTEP	140
3.1. Mécanisme d'hydrolyse des polyphosphates.....	140
3.2. Étude de la stabilité d'un revêtement ppTEP dans un milieu saturé en vapeur d'eau.....	143
3.2.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt.....	143
3.2.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR.....	145
3.3. Étude de la stabilité d'un revêtement ppTEP dans des conditions ambiantes et sous dessiccateur	146
3.3.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt.....	146
3.3.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR.....	147
4. Conclusions du Chapitre 3.....	148
Références	150

Chapitre 4. Étude des mécanismes de dépôt de polymères plasma à partir du monomère DiÉthylAllylPhosphate (DEAP).....155

Introduction.....	157
1. Intérêt du changement de monomère	159
2. Étude préliminaire.....	162
3. Influence de la pulsation de la décharge	166
3.1. Caractérisation chimique des films minces.....	168
3.2. Discussion sur les mécanismes de croissance.....	178
3.3. Étude de la stabilité de revêtements ppDEAP dans un milieu saturé en vapeur d'eau.....	185
3.3.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt.....	185
3.3.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR.....	186
3.3.3. Discussion sur les mécanismes d'hydrolyse des revêtements	188
3.4. Étude de la stabilité des revêtements ppDEAP dans des conditions ambiantes.....	190
3.4.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt.....	190
3.4.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR.....	191
4. Influence du gaz plasmagène.....	193
4.1. Chimie du dépôt et croissance de la couche mince	193
4.2. Étude de la stabilité du revêtement dans un milieu saturé en vapeur d'eau	203
4.3. Étude de la stabilité du revêtement dans des conditions ambiantes	205
5. Conclusions du Chapitre 4.....	206
Références	209

Chapitre 5. Étude de la croissance de co-dépôts synthétisés à partir de TriÉthylPhosphate (TEP) et d'HexaMéthylDiSiloxane (HMDSO). Performance anti-feu.....	213
Introduction.....	215
1. Co-dépôts de HMDSO/TEP.....	217
1.1. Intérêt d'un co-dépôt.....	217
1.2. Étude de la couche mince.....	218
1.2.1. Comparaison des films minces ppTEP obtenus avec le bulleur <i>vs.</i> le système de vaporisation.....	218
1.2.2. Influence du ratio volumique HMDSO:TEP.....	220
1.2.2.1. Morphologie des revêtements.....	221
1.2.2.2. Chimie des revêtements.....	223
1.2.3. Étude de la stabilité des co-dépôts dans un milieu saturé en vapeur d'eau.....	232
1.3. Conclusions.....	234
2. Optimisation des co-dépôts pour l'application anti-feu.....	235
2.1. Compositions des films minces et vitesses de dépôt.....	236
2.2. Structure chimique des revêtements sélectionnés et stabilité hydrolytique.....	239
3. Comportement au feu de substrats polymères revêtus par les co-dépôts plasma.....	242
3.1. Principe de l'ignifugation des polymères.....	242
3.2. Ignifugation du polycarbonate (PC).....	245
3.2.1. Morphologie et chimie.....	246
3.2.2. Étude au cône calorimètre.....	249
3.2.3. Influence du co-dépôt _{5%} sur la dégradation thermique du substrat polycarbonate.....	252
3.2.4. Test à l'UL-94 vertical modifié.....	254
3.3. Ignifugation du Nylon-6.....	255
3.3.1. Morphologie et chimie.....	256
3.3.2. Étude au cône calorimètre.....	257
3.3.3. Influence du co-dépôt _{5%} sur la dégradation thermique du Nylon-6.....	259
3.3.4. Test à l'UL-94 vertical modifié.....	261
4. Conclusions du Chapitre 5.....	261
Références.....	263

Conclusion générale	267
----------------------------------	------------

Annexes.....	273
---------------------	------------

Annexe A : Attribution des pics FT-IR.....	275
---	------------

Annexe B : Vitesse de croissance des co-dépôts	277
---	------------

Annexe C : Liste des publications et brevets.....	279
--	------------

Introduction générale

À la fin du XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème}, des solutions de substitutions sont recherchées pour remplacer des matières premières en voie d'épuisement (ivoire, latex, liège, soie...) : c'est ainsi qu'on découvre comment transformer les sous-produits issus du raffinage du pétrole et de la distillation du charbon en une matière synthétique qui peut prendre toutes les formes possibles et imaginables (objets, films, revêtements, textiles ou adhésifs). C'est l'invention des matériaux polymères synthétiques.

Aujourd'hui, les polymères de synthèse, plus communément appelés matières plastiques, sont omniprésents. Chaque année dans le monde, 260 millions de tonnes de plastique sont produites. Notre consommation invétérée de plastique a cependant des conséquences sur notre santé et notre environnement.

Outre l'impact environnemental considérable (gaspillage, fléau des océans, contamination alimentaire), il ne faut pas oublier qu'ils sont trop souvent à l'origine d'incendies domestiques dévastateurs. En effet, chaque jour en Europe, ce sont en moyenne 120 personnes gravement blessées et 12 personnes qui décèdent suites à des incendies, la plupart du temps d'origine domestique (80%). Des parades ont été mises en place pour réduire le risque d'incendie en limitant l'inflammabilité des polymères. Un des modes d'action le plus employé reste l'utilisation de retardateurs de flamme (RF). Ces derniers participent significativement à la réduction des risques de départ de feu et permettent l'amélioration de la sécurité dans les habitations et lieux publics. Cela a conduit, au fil des années, à l'élaboration d'une large gamme de systèmes retardateurs de flamme.

Néanmoins, une fois encore, il est nécessaire de prendre toutes les précautions d'usages lors de l'utilisation de produits synthétisés par l'Homme. Ainsi, les autorités sanitaires et les pouvoirs publics s'interrogent et évaluent les dangers inhérents aux retardateurs de flamme, ce qui permet d'avertir les consommateurs sur la présence de substances potentiellement dangereuses. Parmi les substances chimiques jugées hautement préoccupantes présentes dans les matières plastiques, on retrouve certains retardateurs de flamme halogénés. Toxicité avérée ou soupçonnée, ces derniers seraient à l'origine de cancers, de perturbations du système hormonal et du développement cérébral.

C'est pourquoi, depuis les années 80, la réglementation européenne concernant les retardateurs de flamme a entraîné de profonds changements quant à l'utilisation de certains d'entre eux, appartenant à la famille des composés halogénés. L'élimination

de composés toxiques (PCB, PCT)¹ et la restriction/substitution de composés bromés²⁻⁴ ont notamment été légiférées.

Les recherches s'orientent maintenant vers l'utilisation de retardateurs de flamme non-halogénés. Dans ce contexte, les composés contenant du phosphore constituent une bonne alternative, dans le respect des réglementations européennes, puisque l'innocuité des retardateurs de flamme à base de phosphore n'a pour l'instant pas été désavouée.

Le moyen le plus répandu pour promouvoir des propriétés retardatrices de flamme aux polymères à travers l'utilisation de substances chimiques reste l'ajout d'additifs lors de la synthèse ou de la mise en forme du polymère. D'ailleurs les retardateurs de flamme constituent l'un des groupes les plus importants d'additifs pour matières plastiques. Néanmoins, l'ajout d'additifs en volume présente des désavantages. En effet, afin d'avoir un matériau performant contre le feu, il est nécessaire d'incorporer une grande quantité d'additifs. Certaines propriétés du matériau pourront s'en trouver affectées et des alternatives peuvent donc s'avérer utiles.

L'utilisation du traitement de surface est l'un des moyens les plus simples et les plus efficaces pour protéger les matériaux contre le feu⁵. Il présente en effet plusieurs avantages puisqu'il ne modifie pas les propriétés intrinsèques des matériaux (*e.g.* propriétés mécaniques), et il constitue un procédé relativement simple à mettre en place qui peut en outre être utilisé sur une grande variété de matériaux (*e.g.* polymères synthétiques et biosourcés, textiles, bois...). De plus, alors que la combustion a lieu généralement à la surface du matériau, il n'est pas dénué de sens de concentrer les actions protectrices à ce niveau.

Ces travaux de thèse vont présenter une nouvelle approche visant à développer des revêtements phosphorés par l'utilisation d'une technologie plasma froid opérant à la pression atmosphérique et dans le but d'ignifuger différents polymères techniques.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre identifie et définit les notions essentielles à la bonne compréhension de nos travaux. Dans un premier temps, nous y identifions les intérêts liés à la fonctionnalisation de surface par des groupements phosphorés avant de présenter les différentes méthodes utilisées en « voie humide » pour y parvenir.

La seconde partie de ce chapitre expose la possibilité d'utiliser une alternative à ces procédés, moins polluante, à savoir les procédés par « voie sèche », et plus particulièrement le dépôt par plasma à la pression atmosphérique. Nous y expliquerons les concepts de base sur le dépôt de couches minces par plasma, qui nous seront utiles par la suite pour expliquer les phénomènes que nous observerons. Nous ciblerons plus particulièrement le cas de films minces réalisés au moyen d'une décharge à barrière diélectrique opérant à la pression atmosphérique.

Le deuxième chapitre résume les techniques expérimentales qui ont été nécessaires au bon déroulement de notre étude. Nous présenterons les matériaux employés ainsi que le dispositif de dépôt élaboré pour mener à bien nos recherches. Les différentes méthodes de caractérisation et leurs conditions d'analyses seront également détaillées.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'étude des mécanismes de dépôt de polymères plasma à partir d'un monomère phosphoré, le TriÉthylPhosphate (TEP). Nous justifierons le choix de ce précurseur et étudierons les phénomènes liés à l'interaction entre le plasma et le monomère. Le revêtement obtenu pour les meilleures conditions expérimentales sera examiné et apportera les fondements dans ce secteur inexploré jusqu'à présent. Enfin, une étude sur la stabilité du film mince synthétisé sera développée mettant en exergue une stabilité insuffisante par rapport à nos attentes.

Le quatrième chapitre est consacré à une stratégie alternative permettant de déposer des couches minces contenant du phosphore selon le même principe expérimental mais visant une stabilité hydrolytique supérieure. Nous avons choisi comme première solution de changer de monomère dans le but de modifier le mode de croissance des revêtements et promouvoir des films minces chimiquement plus stables. Le DiÉthylAllylPhosphate (DEAP) a été sélectionné et étudié.

Le cinquième chapitre sera dédié à l'étude de co-dépôts synthétisés à partir de solutions mélangeant HMDSO et TEP à différentes concentrations et présente une seconde alternative aux dépôts TEP. La dernière partie de ce chapitre s'intéressera

finale^{ment} au comportement au feu des différents polymères (PolyCarbonate et Nylon-6) revêtus par nos (co-)dépôts plasma.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet FRCoatings (*New Nanocomposite Coatings for Fire Retardant Applications*) soutenu par le Fonds National de la Recherche du Luxembourg et qui a pour objectif le développement de revêtements nanocomposites intumescents pour le retard au feu.

Références

- (1) « Que sont les PCB ? Quels sont leurs dangers ? », disponible sur : www.developpement-durable.gouv.fr/Que-sont-les-PCB-Quels-sont-leurs.html, **2014**.
- (2) P.Cox, P.Efthymiou, « Official Journal of the European Union », Directive 2003/11/EC, **2003**.
- (3) P.Cox, G.Drys, « Journal Officiel de l'Union Européenne », Directive 2002/95/CE, **2003**.
- (4) G.Verheugen, « Official Journal of the European Union », Commission Regulation (EC) No 552/2009, **2009**.
- (5) S. Bourbigot, S. Duquesne, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 2283-2300.

Chapitre 1

Étude Bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre à caractère pluridisciplinaire va nous permettre d'aborder les différentes thématiques inhérentes aux problématiques soulevées lors de ces travaux de thèse. Nous allons donc définir les notions qui seront employées dans ce manuscrit et exposer les généralités concernant chacun des sujets abordés afin de mieux appréhender et comprendre l'intérêt et le défi pour la réalisation de dépôts phosphorés par voie sèche.

Dans un premier temps, nous reviendrons sur les méthodes de fonctionnalisation des surfaces en voie humide qui ont été les plus employées afin d'obtenir des revêtements contenant du phosphore. Nous résumerons les informations importantes et pertinentes à retenir.

Dans la deuxième partie sera introduite et développée la méthode de dépôt qui a été retenue pour notre projet, à savoir le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. L'objectif n'est pas de rentrer en détail dans des considérations trop physiques des phénomènes plasmas mais plutôt de définir les propriétés essentielles et les mécanismes fondamentaux mis en jeu dans ces procédés. Nous y indiquerons l'état de l'art dans ce domaine pour des dépôts contenant du phosphore afin de mieux positionner nos travaux.

Ce chapitre ne se veut pas exhaustif. Tout au long de ce manuscrit, d'autres références seront également rapportées afin d'appréhender au mieux les résultats exposés et discutés.

1. Fonctionnalisation de surface de (nano)matériaux par des groupements phosphorés en voie humide

La fonctionnalisation de surface d'un matériau permet de modifier ses propriétés physiques et chimiques en y attachant des groupements chimiques fonctionnels (à l'échelle moléculaire ou d'un dépôt) recouvrant une partie ou toute la surface. Il est ainsi possible d'obtenir des propriétés de surface spécifiques tout en conservant les propriétés intrinsèques du matériau (comme les propriétés mécaniques par exemple), ce qui est difficilement possible lors de modifications au cœur même du matériau. De plus, les matériaux traités peuvent être très variés puisqu'il est possible de fonctionnaliser aussi bien les métaux, les semi-conducteurs ou encore les polymères, si tant est que la méthode soit adaptée. Nous allons présenter ici les principaux intérêts liés à la fonctionnalisation par des groupements phosphorés et les méthodes d'application par voie humide.

1.1. Intérêts et applications de la fonctionnalisation par des groupes phosphorées

1.1.1. Biomatériaux : de la biologie au biomédical

Dans les domaines biologiques et biomédicaux, il existe un fort potentiel d'application pouvant avoir recours à des composés contenant du phosphore, et plus particulièrement aux organophosphonates et à leurs dérivés¹. En effet, il est possible d'attacher sur ces fonctions phosphonates des molécules bioactives ouvrant la voie à de nouvelles perspectives d'applications pour les analyses biologiques, la purification de milieux biologiques complexes, l'élaboration de membranes biologiques artificielles^{2,3}. De plus, les polymères phosphorés peuvent être biocompatibles, ce qui explique qu'ils sont très utilisés dans le domaine biomédical. Par exemple, le monde médical développe de nouveaux matériaux, grâce à la fonctionnalisation d'implants, pour inhiber ou favoriser les interactions avec les cellules ou améliorer la calcification des tissus organiques sur des implants en polymères synthétiques en y déposant une fine couche d'hydroxyapatite. Cette

couche sera d'autant mieux fixée si le polymère de synthèse est fonctionnalisé par un polymère contenant des groupements phosphates ou phosphonates (ionisables)⁴⁻⁷. La modification de surface de nombreux autres supports, inorganiques notamment, a également déjà été réalisée, sur des implants de titane⁸⁻¹⁰ et de magnésium¹¹, mais aussi pour la création de bio-capteurs^{8,12-21}, pour l'ingénierie de tissus²², les applications dentaires²² ou les systèmes de diffusion de médicaments^{2,18,22,23}.

1.1.2. Interfaces pour l'adhésion et l'anticorrosion

Les revêtements phosphorés sont très utilisés en tant qu'agent promoteur d'adhésion. En biologie, ils s'avèrent utiles pour contrôler l'adhésion de plaquettes sanguines²⁴, de cellules²⁵, de protéines²⁶ ou pour réduire l'adhésion des bactéries³. Ils peuvent être également utilisés comme interface pour favoriser l'adhésion entre deux substrats de nature différente (métal/polymère²⁷⁻³⁰). Les composés possédant des fonctionnalités phosphates ou phosphonates sont donc considérés depuis longtemps comme d'excellents promoteurs d'adhésion et ils permettent également d'améliorer les effets d'anticorrosion sur les métaux³¹⁻⁴¹ grâce à leur forte adhésion à ces derniers. Dans le commerce, les polymères anticorrosion que l'on retrouve sont généralement formés à partir des monomères Sipomer® ou Phosmer® qui sont des (méth)acrylates comportant des groupes organophosphatés. Ainsi, plusieurs études ont été menées afin de créer de nouveaux polymères phosphonates ou des dépôts hybrides utilisés comme revêtements inhibant la corrosion des métaux^{29,42-54}.

1.1.3. Retardateurs de flammes

Les composés contenant du phosphore sont également appréciés pour leur propriété retardatrice de flammes. Ils ont notamment été utilisés afin de remplacer les composés halogénés, jugés comme potentiellement dangereux et qui étaient jusqu'à récemment les composés privilégiés. Les retardateurs de flammes à base de phosphore présentent quant à eux une grande efficacité et ils permettent, par rapport aux composés halogénés, de réduire la génération de gaz et fumées toxiques pendant la combustion. De nombreux composés retardateurs de flammes contenant du phosphore sont répertoriés (phosphates organiques, phosphonates, phosphinates, phosphore rouge, polyphosphates d'ammonium)⁵⁵⁻⁵⁸ et un intérêt considérable est porté à leur effet anti-feu lors de leur incorporation dans des revêtements⁵⁹⁻⁶². Les

composés phosphorés peuvent agir en phase gazeuse en inhibant les réactions radicalaires responsables de la propagation de la flamme (ralentissement de la réaction de combustion) ou en phase condensée via la formation d'une couche carbonée (parfois appelée « char » dans la suite du manuscrit) isolant le matériau de la flamme et de l'oxygène et freinant l'émission des gaz de dégradation du polymère (effet barrière)⁶³. Les composés phosphorés sont aussi utilisés dans les revêtements intumescents (film qui gonfle sous l'effet de la chaleur pour former une couche charbonnée expansée agissant comme barrière physique) comme source d'acide⁶⁴⁻⁶⁹. Récemment, de nouveaux systèmes intumescents ont même été élaborés en associant l'effet anti-feu d'additifs et de revêtements contenant du phosphore^{70,71}.

1.1.4. Systèmes électroniques organiques et cellules photovoltaïques

Les monocouches d'acide phosphonique sont parmi les couches les plus étudiées dans le domaine des systèmes électroniques à couches minces⁷²⁻⁷⁵ puisqu'elles se lient fortement à une large gamme d'oxydes (métalliques, diélectriques ou semi-conducteurs) utilisés pour de tels dispositifs. Par exemple, leur utilisation en monocouches organiques auto-assemblées constitue un moyen d'améliorer la qualité de l'interface semi-conducteur/électrode dans les transistors organiques à effet de champ (OFET, *Organic Field-Effect Transistor*). Ils sont utilisés en complément des revêtements silanes pour le traitement d'oxydes, les silanes possédant des groupements d'accroche spécifiques aux surfaces d'oxyde de silicium, alors que les acides phosphoniques sont privilégiés dans le traitement d'oxyde de métal. Il est possible de trouver de nombreuses études concernant leurs applications pour la conception de transistors à couches minces organiques (OTFTs⁷⁵⁻⁸⁰, *Organic Thin-Film Transistors*) ou de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs^{81,82}, *Organic Light-Emitting Diodes*).

De plus, de récentes études décrivent l'utilisation d'acides phosphoniques pour modifier une interface dans les cellules photovoltaïques organiques⁸³⁻⁸⁸ ou comme une fonctionnalité pour les cellules à pigments photosensibles^{2,89}.

1.1.5. Autres applications

Enfin, il existe diverses autres applications associées aux matériaux fonctionnalisés par des composés phosphorés. En effet, des surfaces amphotériques ont été obtenues en contrôlant la concentration acide/base de surface⁹⁰, pour cela des acides poly(vinylphosphoniques) et leurs dérivés ont été utilisés pour concevoir des piles à combustible (membranes échangeuses d'ions, membranes électrolytes polymères ou polyélectrolytes)^{7,91}. À noter également, l'utilisation de groupements phosphorés pour favoriser la séparation dans des membranes⁹², pour la catalyse^{2,93}, afin d'élaborer de nouveaux systèmes optiques^{2,94-97}, pour modifier la surface de matériaux composites^{98,99} ou encore dans le but de greffer des molécules photo- et électro-actives².

1.2. Méthodes de fonctionnalisation en « voie humide »

Les procédés de fonctionnalisation par traitement en « voie humide » consistent à recouvrir le substrat considéré par différentes méthodes de dépôts à partir d'une solution liquide (immersion, vaporisation, centrifugation, Langmuir-Blodgett, etc.). À partir de ces techniques d'élaboration de films, différents mécanismes de dépôt peuvent se produire. Les principales réactions reportées dans la littérature et permettant de concevoir des surfaces phosphorées font appel à des fonctionnalisations de surface. On distingue principalement le couplage de molécules par procédé sol-gel, le greffage chimique de molécules ou macromolécules organiques, l'adsorption physique et le traitement électrochimique.

1.2.1. Le procédé sol-gel

Les procédés sol-gel permettent de synthétiser des matériaux en utilisant généralement des précurseurs moléculaires d'alcoxydes de silicium ($\text{Si}(\text{OR})_4$) dans lesquelles l'atome de silicium est entouré par des groupements OR, où R est un groupement alkyle (la plupart du temps méthyle ou éthyle). Le réseau macromoléculaire d'oxyde est créé après l'hydrolyse et la condensation des précurseurs moléculaires.

Dans le cadre de dépôt de revêtements contenant du phosphore, les procédés sol-gel ont eu recours à l'élaboration de matériaux hybrides organo-minéraux qui ont permis de fixer les molécules organiques phosphorées au réseau inorganique. Différentes réactions sont mises en jeu dans ces procédés permettant de synthétiser ces matériaux organiques-inorganiques. Il est possible de distinguer deux classes principales de matériaux hybrides basées selon la nature des interactions entre les parties organiques et inorganiques¹⁰⁰.

Dans les matériaux hybrides de Classe I, la partie organique est piégée dans une matrice inorganique ou liée par des interactions faibles. Dans ce domaine, des travaux ont été réalisés sur la synthèse d'un matériau hybride à partir d'une solution d'alcoxyde dans lequel sont dissoutes les molécules organophosphorées (acide phénylphosphonique) et qui ont permis la création d'un film organosilane dans lequel sont piégés des groupements phosphonates¹⁰¹. Une autre étude rapporte la fonctionnalisation d'un réseau inorganique par un monomère phosphoré (APPO, *acrylated phenyl phosphine oxide*). Le monomère organique est également mélangé avec le précurseur silane, mais cette fois-ci, le film sol-gel obtenu est soumis à un rayonnement UV pour polymériser le monomère (APPO) dans le réseau sol-gel préalablement formé¹⁰².

Dans les hybrides de Classe II, les parties organiques et inorganiques sont liées par des liaisons chimiques fortes. La préparation de matériaux hybrides à partir de molécules de couplage d'acides organophosphorés (phosphorique, phosphonique et phosphinique) et leurs dérivés (sels, esters) a été réalisée, notamment pour fonctionnaliser des substrats métalliques oxydés par des phosphonates¹⁰³⁻¹⁰⁸. Il est également possible de concevoir des matériaux hybrides de Classe II en utilisant des précurseurs qui réticulent selon deux procédés (sol-gel et polymérisation) simultanément. Plusieurs travaux révèlent la synthèse d'un film hybride réticulé méthacrylate phospho-silicate par copolymérisation de deux précurseurs, l'un possédant un groupement organique polymérisable (EGMP, 2-(méthacryloyloxy)ethyl phosphate), l'autre possédant des groupements alcoxysilanes (MEMO, [3-(méthacryloyloxy)propyl]triméthoxysilane) capables de former un réseau inorganique par sol-gel. Cela permet une double réticulation, organique et minérale, qui conduit à de véritables copolymères organo-minéraux^{54,109}.

Outre les procédés sol-gel résumés ci-dessus, le couplage de molécules organiques et inorganiques est également possible par modification de surface d'un substrat inorganique (Figure 1-1).

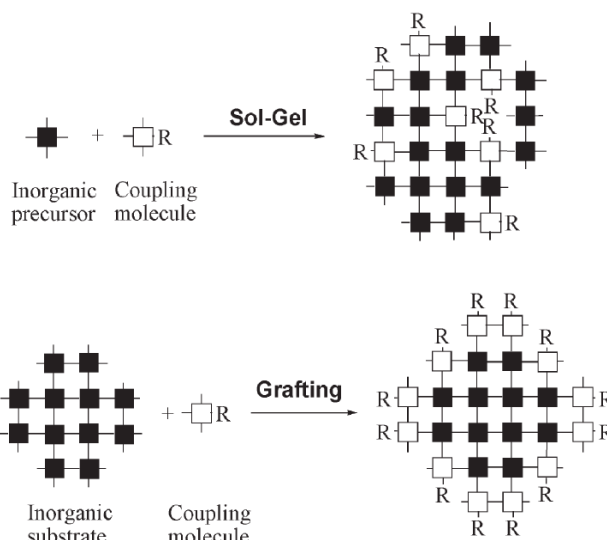


Figure 1-1. Schéma de matériaux hybrides préparés par procédé sol-gel (haut) et par modification de surface d'un substrat inorganique (bas)¹⁰⁷.

On distingue ainsi deux méthodes de modification de surface : la première, par greffage où les molécules organiques viennent se fixer sur une surface par couplage et la seconde, par des méthodes sol-gel préalablement discutées où les molécules se fixent à un réseau inorganique pouvant être considéré comme poreux.

1.2.2. Le greffage chimique

Le greffage chimique est une technique de modification de surface qui consiste à fixer, par formation de liaisons covalentes à la surface d'un substrat, de nouvelles fonctionnalités qui vont permettre de modifier les propriétés de surface du matériau. Le greffage peut avoir lieu soit par une réaction chimique de couplage entre les fonctions chimiques portées par l'entité à greffer et les sites réactionnels libres à la surface du substrat, soit par polymérisation du monomère, amorcée par des centres actifs créés à la surface du support (amorçage chimique, radiatif ou plasma)¹¹⁰.

1.2.2.1. Le greffage chimique de molécules

Les monocouches organiques auto-assemblées (SAMs, *self-assembled monolayers*) constituent une méthode fréquemment utilisée pour la modification des surfaces

métalliques (oxydées) dans le but d'étudier les phénomènes fondamentaux au niveau de l'interface par la conception de dispositifs à l'échelle moléculaire. De nombreux travaux traitent de la formation de monocouches d'acides phosphoniques sur des surfaces planes d'oxydes variées (TiO_2 ^{9,111-113}, SiO_2 ¹¹⁴⁻¹¹⁶, Al_2O_3 ^{117,118}, ZrO_2 ¹¹⁹, ITO ^{81,120,121}, NiO ¹²², NiTi ¹²³, acier¹²⁴, laiton¹²⁴, mica¹²⁵, ...) ou des substrats à grandes surfaces spécifiques^{83,92,126}. L'assemblage d'une monocouche auto-organisée se fait par la chimisorption spontanée de molécules organiques à partir d'une solution liquide dans la plupart des cas. La formation de monocouches par auto-assemblage de tensioactifs mène à des assemblages moléculaires hautement ordonnés. Les molécules utilisées sont composées d'un groupement de tête (thiol, silane, acide) qui va se lier aux sites spécifiques du substrat, d'un groupement fonctionnel terminal (méthyle, phényle, amine, acide carboxylique, alcool...) qui va fournir les propriétés physico-chimiques souhaitées à la surface, et d'une longue chaîne hydrocarbonée qui sépare les deux groupements polaires et limite les encombrements stériques ou les interactions latérales avec les molécules adjacentes. Les monocouches sont dans la grande majeure partie des cas réalisées à partir d'acides organophosphoniques^{13,40,72-75,89,113-116,118,119,122,124,125,127-133} (Figure 1-2), même si l'on note certaines fois l'utilisation de précurseurs phosphatés^{130,134,135}.

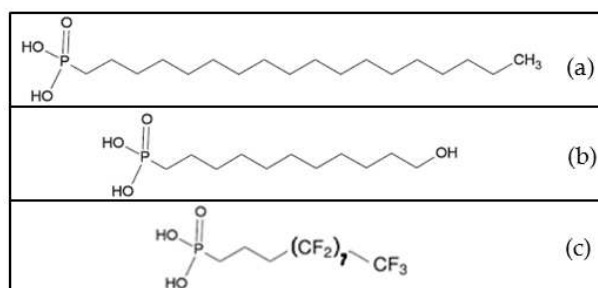


Figure 1-2. Structure chimique des principaux acides phosphoniques utilisés comme tensioactifs : (a) acide octadécyle phosphonique (ODPA), (b) acide 11-hydroxyundécylphosphonique (PUL) et (c) acide phosphonique perfluoré (PFPA).

Ces monocouches phosphonates ont été étudiées pour pallier aux problèmes de stabilité que présentaient les thiols et de réactivité trop importante des silanes. Ainsi, la fonctionnalisation de surface par des acides phosphoniques a été très largement étudiée et possède un très fort potentiel pour le contrôle des propriétés de surface et d'interface de matériaux hybrides et dans la synthèse de nanomatériaux, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives d'applications. À noter qu'une approche un peu

particulière de greffage (addition de Michael) du vinylphosphonate sur une surface aminée a également été rapportée comme méthode de fonctionnalisation de surface¹³⁶.

Enfin, plusieurs études montrent la formation de films phosphorés (métaphosphate, pyrophosphate, phosphate de calcium...) sur des métaux sans couche d'oxydes natifs en les immergeant simplement dans des solutions d'acides phosphorés (phosphorique^{30,137,138}, étidronique^{10,39}...) ou de phosphates¹³⁹.

1.2.2.2. Le greffage chimique de polymères

Il existe deux catégories de greffage de polymères. Le « greffage sur » (*grafting onto*), où les chaînes (déjà formées) fonctionnalisées sont amenées sur la surface et le « greffage à partir de » (*grafting from*), où les chaînes sont formées par polymérisation à partir de la surface (*e.g.* grâce à la présence d'une monocouche d'amorceurs greffés préalablement à la surface).

Plusieurs études relatent l'utilisation de radiations (UV^{4,5,140} ou rayon γ ¹⁴¹) afin de permettre le greffage par photo-polymérisation de monomères phosphatés (MOEP et MAEP, représentés en Figure 1-3) ou par copolymérisation du monomère méthacrylate (MOEP) avec le butanone (Figure 1-3). En immobilisant des groupements phosphates via le (co)polymère, différents types de substrats ont été fonctionnalisés (polyéthylène, polyéthylène téréphtalate, polytétrafluoroéthylène expansé)^{142,143}.

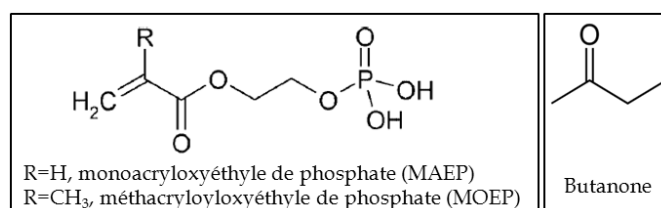


Figure 1-3. Structure chimique du MAEP, du MOEP et du butanone.

Par ailleurs, des groupements phosphonates ont également été greffés par acétalisation (réaction entre le groupement aldéhyde et alcool, Figure 1-4) de l'alcool polyvinylique (PVA, *polyvinylalcohol*) par le (3-diéthylphosphonate)propanal⁴³. Le PVA ainsi fonctionnalisé est solubilisé dans une solution puis appliqué sous forme d'un revêtement.

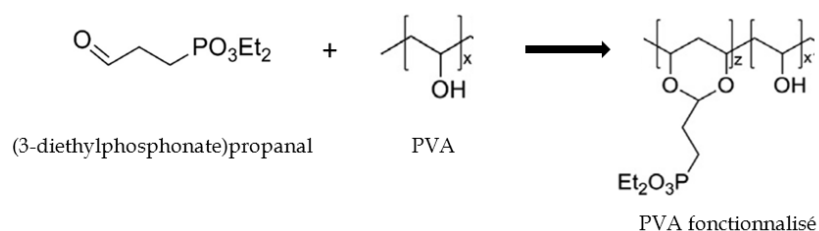


Figure 1-4. Acétalisation du PVA par le (3-diéthylphosphonate)propanal.

Enfin, un méthacrylate phosphonate et ses dérivés (Figure 1-5) a été greffé grâce à un initiateur radicalaire pour fonctionnaliser des poudres de polyéthylène basse densité¹⁴⁴.

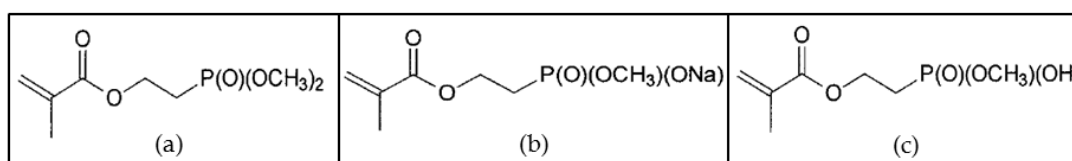


Figure 1-5. Structure chimique du : (a) diméthyl-2-éthacryloyloxyéthylphosphonate, (b) de son sel monosodique et (c) de l'acide méthyl-2-méthacryloyloxyéthylphosphonique.

À noter que cette section ne traite pas du greffage et de la polymérisation de fonctionnalités phosphorées assistés par plasma, car ceux-ci sont considérés comme faisant partie d'activités développées dans la deuxième partie de ce Chapitre 1.

1.2.3. L'adsorption physique

La méthode d'assemblage couche par couche (LbL, *layer-by-layer*) est une technique de dépôt relativement simple en terme de préparation qui permet de réaliser des films en utilisant des couples de polymères ayant la propriété de former des complexes grâce à des interactions intermoléculaires, principalement électrostatiques (cas des polyélectrolytes). Il est ainsi possible d'obtenir des multicouches alternées de polyélectrolytes. Le principe repose sur l'adsorption alternée d'un polyanion et d'un polycation sur une surface chargée par trempage successif du substrat dans des solutions de polyélectrolytes et de rinçage (Figure 1-6).

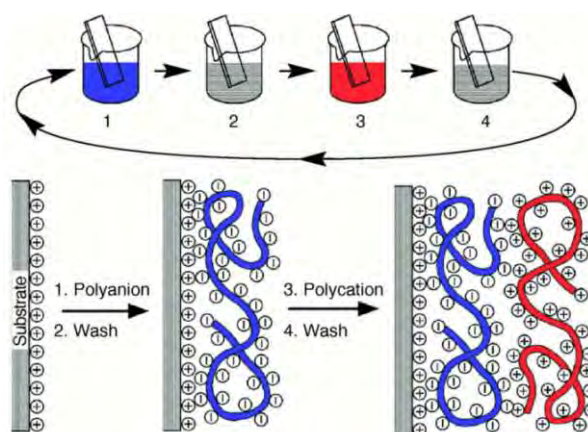


Figure 1-6. Schéma du procédé d'assemblage couche par couche¹⁴⁵.

Ce procédé a permis l'élaboration de différentes structures multicouches contenant des polyphosphates selon les systèmes utilisés. Des bicouches réalisées à partir de dépôts alternés de poly(allylamine) (PAH) (chargé positivement) et de polyphosphate de sodium (chargé négativement) ont notamment été étudiés récemment afin de mieux appréhender les mécanismes de croissance mis en jeu et d'observer les aspects anti-feu possibles^{68,146}. La conception d'autres multicouches basées sur la diffusion de polyphosphates (PSP) dans des films composés de montmorillonite (MMT) et de poly(allylamine) a également été démontrée⁶⁷.

1.2.4. Le traitement électrochimique

Le traitement de surface par voie électrochimique a permis d'obtenir des revêtements fonctionnels sur de nombreux métaux et alliages. Plusieurs travaux relatent le traitement électrochimique de substrats métalliques (aluminium¹⁴⁷, fer¹⁴⁷, cuivre¹⁴⁸, titane¹⁴⁹, vanadium¹⁵⁰). Ces traitements sont réalisés dans une cellule électrochimique sous atmosphère inerte¹⁵¹ pour éviter la présence de couches d'oxydes natifs. Les électrodes de travail d'aluminium ou de fer sont polarisées dans une solution électrolytique d'acide phosphorique par rapport à une électrode au calomel saturé (en KCl). Les films minces de phosphates obtenus possèdent des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres, c'est-à-dire comparables aux couches d'oxydes natifs habituellement présentes en surface. Les surfaces phosphatées sont stables à l'air et les fonctions phosphates sont directement attachées à la surface des différents métaux.

1.3. Bilan & Alternative : la voie sèche

Le développement de fonctionnalisations de surface à partir de solutions phosphorées a donc permis l'essor de nombreuses applications dans des domaines très variés selon différentes méthodes de traitement. Les procédés décrits ont globalement montré leur versatilité pour la modification de nombreuses surfaces à travers la formation de liaisons phosphates et phosphonates métalliques (P-O-M) qui se forment facilement (nombreux exemples dans la littérature) et qui sont hydrolytiquement bien plus stables que les liaisons silicium-oxygène-métal (Si-O-M), car facilement clivées par des nucléophiles (eau, alcool) et empêchant la chimisorption. Ces avantages expliquent l'intérêt porté aux acides phosphorés dans la modification de surface comme alternative aux composés organosulfurés (thiols, disulfides)¹⁵², organosiliciés (silanes)¹⁵³ ou carboxylés¹⁵⁴.

Néanmoins, bien que ces méthodes sont connues et maîtrisées, il existe des inconvénients à travailler par voie humide. Des problèmes liés à la conformité des dépôts peuvent apparaître, surtout sur des substrats complexes, ainsi que des difficultés liées à la nature du substrat qui peut être altérée par l'utilisation de solvants^{155,156}. De plus, le contexte actuel est favorable à la mise en œuvre de procédés visant à réduire, voire à éliminer l'usage et la création de substances néfastes pour l'environnement. Ainsi, la « chimie verte » prévoit d'intégrer de nouveaux procédés et voies de synthèse plus respectueuses de l'environnement, notamment en limitant la quantité de produits chimiques utilisés, leur toxicité, la quantité de manipulations, etc. Ainsi, les méthodes de dépôt par voie sèche peuvent s'avérer être une alternative prometteuse à toutes ces techniques permettant la modification de surface.

2. Dépôts de revêtements phosphorés par voie sèche

2.1. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) permet de s'affranchir des solvants et d'élaborer des revêtements minces, conformes et tout aussi variés que ceux réalisés par voie humide. Ce procédé consiste à faire réagir un réactif gazeux (composé volatil du matériau à déposer) par dissociation et/ou réactions chimiques dans un environnement activé (chaleur, lumière, plasma) ou avec un autre gaz, de façon à provoquer la formation d'un produit solide stable¹⁵⁷. Les mécanismes de dépôt incluent des réactions homogènes qui ont lieu dans la phase gazeuse, et/ou des réactions chimiques hétérogènes qui se passent sur ou à proximité de la surface, ce qui peut mener respectivement à la formation de poudres ou de films (Figure 1-7).

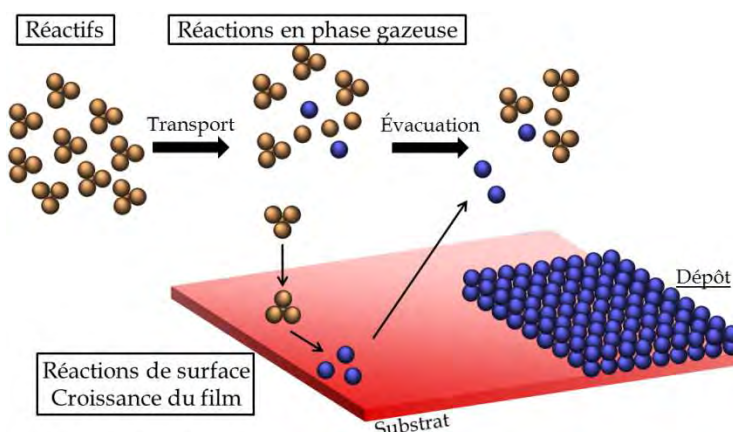


Figure 1-7. Schéma représentant le principe de dépôt chimique en phase vapeur.

En CVD thermique, la température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher les réactions chimiques. Ce procédé permet d'obtenir des couches adhérentes, d'épaisseurs et de natures variables. Depuis ce procédé, des variantes ont été développées afin de permettre le dépôt de films organiques ou polymères^{155,156,158-161}, ou dans le but de décroître les températures d'élaboration en recourant à des sources d'énergie non thermiques comme les plasmas froids. L'intérêt de ce dernier est double, puisqu'il est possible à la fois de déposer sur des

matériaux thermosensibles mais il permet également de déposer hors équilibre thermodynamique et ainsi d'accéder à une nouvelle classe de matériaux.

2.2. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* ou PACVD, *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) utilise l'énergie d'un plasma froid comme méthode d'activation (en remplacement de la chaleur) pour permettre le dépôt à basse température de couches minces organiques ou inorganiques. Cette technique peut être utilisée dans des réacteurs fermés travaillant à basse pression, mais peut également opérer à la pression atmosphérique. Les procédés de dépôts de films minces par plasma à la pression atmosphérique ont d'ailleurs connus une large expansion ces dix dernières années^{162,163}.

2.2.1. Définition d'un plasma

Le plasma est considéré comme étant le 4^{ème} état de la matière (Figure 1-8), avec l'état solide, liquide et gazeux. C'est un gaz ionisé, composé d'un mélange d'électrons, d'ions positifs et négatifs, d'espèces neutres (atomes, molécules, radicaux) à l'état fondamental ou excité, et de photons. Pour obtenir cet état de la matière, il est nécessaire d'avoir séparation des électrons des atomes et molécules dans la phase gazeuse. Le plasma est défini comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé mais électriquement neutre bien qu'il soit conducteur¹⁶⁴.

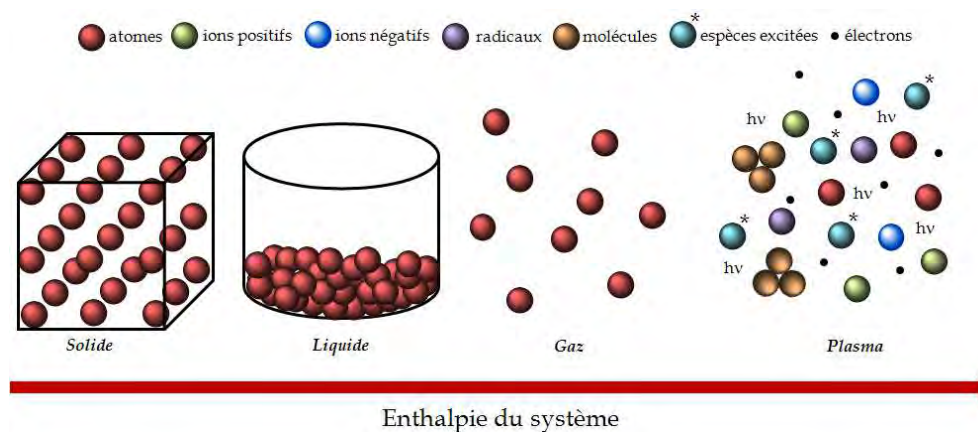


Figure 1-8. Les quatre états de la matière.

Un plasma est créé en apportant de l'énergie à un gaz dans le but de réorganiser la structure électronique des espèces qui le composent (atomes, molécules) et de produire des espèces excitées, des électrons et des ions. L'énergie peut être appliquée thermiquement, par un courant électrique ou par des radiations électromagnétiques¹⁶⁵.

Les plasmas seront dans notre cas générés par énergie électrique en appliquant une différence de potentiel à travers le gaz neutre afin de l'ioniser. À la base, les gaz sont des diélectriques (isolants électriques), néanmoins, il est possible de dépasser la tension critique au-delà de laquelle l'isolant ne supporte plus la tension qui lui est appliquée et une décharge électrique (ou claquage) se produit. On appelle ce seuil, la tension critique de claquage (U_c). Ainsi, le champ électrique accélère fortement les électrons qui sont les espèces chargées les plus mobiles. Cette énergie électronique est ensuite transmise aux espèces neutres via des collisions (inélastiques) avec des atomes et des molécules dans le gaz. De nouvelles particules chargées sont alors créées et mènent à une avalanche de particules et à une cascade d'électrons, développant un état plasma stationnaire¹⁶⁶. Différents types de plasma peuvent exister selon l'importance de l'ionisation du gaz. Une classification des plasmas est définie par le degré d'ionisation α_i selon la relation (1.1) :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_0 + n_i} \quad (1.1)$$

Avec n_0 , la densité d'espèces neutres (cm^{-3})

n_i , la densité d'espèces ionisés (cm^{-3})

On distingue ainsi deux grandes familles de plasma :

- les plasmas dits chauds, en équilibre thermodynamique.

$$(\alpha_i > 10^{-4})$$

Dans ce cas, une seule température définit l'état du plasma ($\geq 5000 \text{ K}$) car les électrons, les ions et les espèces neutres ont une distribution énergétique similaire.

- les plasmas dits froids, hors équilibre thermodynamique.

$$(\alpha_i < 10^{-4})$$

Ce sont des plasmas dont la température des particules « lourdes » (ions et neutres) est bien inférieure à celle des électrons. La température macroscopique du plasma sera celle associée aux ions et neutres¹⁶⁵.

Dans notre contexte, nous nous intéresserons aux plasmas hors équilibre thermodynamique (ou plasmas froids), permettant le traitement de matériaux thermosensibles, et plus particulièrement à ceux pouvant opérer à pression atmosphérique. La nécessité de travailler à basse pression demeure en effet un inconvénient majeur, et l'alternative qui consiste à travailler à la pression atmosphérique reste attractive puisqu'elle permet entre autres de s'affranchir des systèmes de pompage coûteux, de travailler avec des procédés plus simples, dans des systèmes ouverts pouvant être intégrés à une ligne de production. Une des technologies les plus employées permettant d'obtenir des plasmas froids à la pression atmosphérique est connue comme étant les décharges à barrière diélectrique (DBD)¹⁶².

2.2.2. Principe des décharges à barrière diélectrique

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont une des techniques les plus employées pour obtenir des dépôts par plasma froid à la pression atmosphérique. Elles sont initiées dans une disposition d'électrodes avec au minimum une barrière diélectrique (céramique, verre, quartz, ou encore polymère) entre les électrodes. La configuration peut alors être comparée à une capacité et un régime « continu » de décharge sera obtenu en appliquant une tension alternative uniquement (sinusoïdale par exemple).

Depuis son développement par Siemens en 1857 pour la production d'ozone et d'oxyde d'azote, ce type de décharge a élargi son champ d'application aux lasers, aux écrans plats, aux traitements d'effluents gazeux, aux traitements bactéricides, à la modification de surface ou encore aux méthodes de dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma^{167,168}.

Les décharges à barrière diélectrique sont produites entre deux électrodes métalliques et au moins une d'entre elles est recouverte d'un diélectrique, ce qui limite le courant de décharge et évite le passage à l'arc de la décharge¹⁶⁵. La décharge peut être initiée en appliquant un signal électrique alternatif entre les deux électrodes. Ce signal peut être sinusoïdal, dans ce cas il est possible de l'appliquer de manière continue ou pulsée (trains d'ondes sinusoïdales). Lors d'un fonctionnement en continu (pas de pulsation), les fréquences du signal électrique se trouvent généralement dans la gamme 500 Hz à 500 kHz, c'est-à-dire qu'elles couvrent les

fréquences audio et les ondes longues de radio. Dans le cas d'un signal pulsé, outre la fréquence du signal sinusoïdal, la durée du train d'onde constitue une autre caractéristique importante. Les DBDs sont très largement utilisées dans le milieu industriel car elles génèrent des plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique¹⁶⁹. Les configurations classiques des réacteurs DBD sont cylindriques ou planes comme schématisées sur la Figure 1-9, où l'on distingue également les DBD surfaciques ou coplanaires¹⁷⁰.

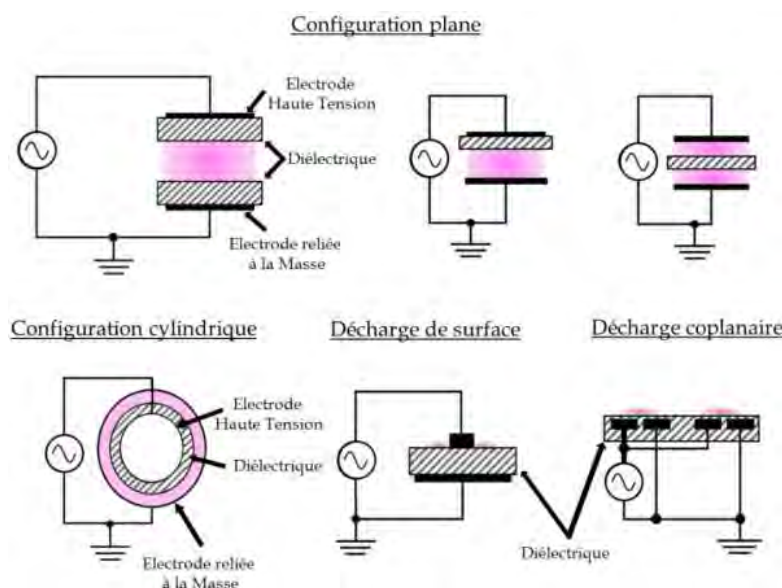


Figure 1-9. Configurations classiques des électrodes dans une DBD¹⁷⁰.

Pour les configurations planes et cylindriques, l'espace inter-électrodes, aussi appelé gap, peut varier de 0.5 à 5 mm, selon la configuration et le domaine d'application. Dans la plupart des cas, la DBD opère dans un régime filamentaire. Il consiste en une série de micro-décharges de faibles dimensions ($\sim 100 \mu\text{m}$ de diamètre), réparties sur la surface de la zone de création du plasma¹⁶⁷. Dans certaines conditions, un régime homogène peut être observé dans lequel la décharge se développe uniformément sur toute la surface définie par les électrodes¹⁷¹⁻¹⁸¹.

2.2.3. Dépôts de couches minces organiques par AP-DBD : la polymérisation plasma

Lors du dépôt de couches minces par AP-PECVD, les décharges à barrière diélectrique, et donc le plasma associé, sont utilisées comme source d'énergie

permettant d'ioniser la phase gazeuse afin de réaliser les dépôts à partir d'un monomère vaporisé dans la phase plasmagène. Cette section s'attache à définir et présenter les principaux phénomènes mis en jeu.

2.2.3.1. Polymérisation plasma : définition

D'après l'IUPAC, un polymère est défini comme étant « une molécule de masse moléculaire relative élevée, dont la structure comprend essentiellement la répétition multiple d'unités dérivées [...] de molécules de faibles masses moléculaires relatives »¹⁸². Ainsi, il est crucial de définir la notion de base de « polymérisation plasma » afin d'introduire au mieux le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de composés organiques. En effet, ce terme fait encore à l'heure actuelle débat car il ne désigne pas un polymère à proprement dit comme peut le définir l'IUPAC. D'un point de vue chimique, la polymérisation plasma est différente des polymérisations conventionnelles radicalaires ou ioniques. Ici, le terme *plasma* ne qualifie pas le type d'espèces activées permettant la propagation des chaînes polymères, ce qui est le cas pour les espèces radicalaires et ioniques en polymérisation conventionnelle. L'adjectif *plasma* désigne la source d'énergie utilisée pour initier des réactions de dissociation, d'excitation, d'ionisation... considérées en tant que réactions de polymérisation plasma.

La polymérisation plasma est un procédé qui permet de convertir des monomères (molécules de poids moléculaires faibles) en polymères plasma (macromolécules réticulées de poids moléculaires élevés) permettant la croissance de couches minces organiques directement sur la surface d'un substrat. Ce concept relève des réactions élémentaires de fragmentation du monomère, formation de sites actifs (radicaux) et recombinaison des fragments activés^{164,183}. Par comparaison à la polymérisation conventionnelle, la polymérisation plasma ne requiert pas nécessairement des monomères possédant des « liaisons polymérisables » (insaturation, structure cyclique) puisque l'exposition des monomères au plasma permet leur fragmentation et leur recombinaison.

2.2.3.2. Structure et composition chimique des polymères plasma

La composition chimique des polymères plasma formés dépend de la nature du monomère et de la manière dont il est fragmenté¹⁶⁴. Dans la plupart des cas, la

structure des polymères plasma est complètement irrégulière, comparée à celle des polymères conventionnels¹⁸⁴ (Figure 1-10).

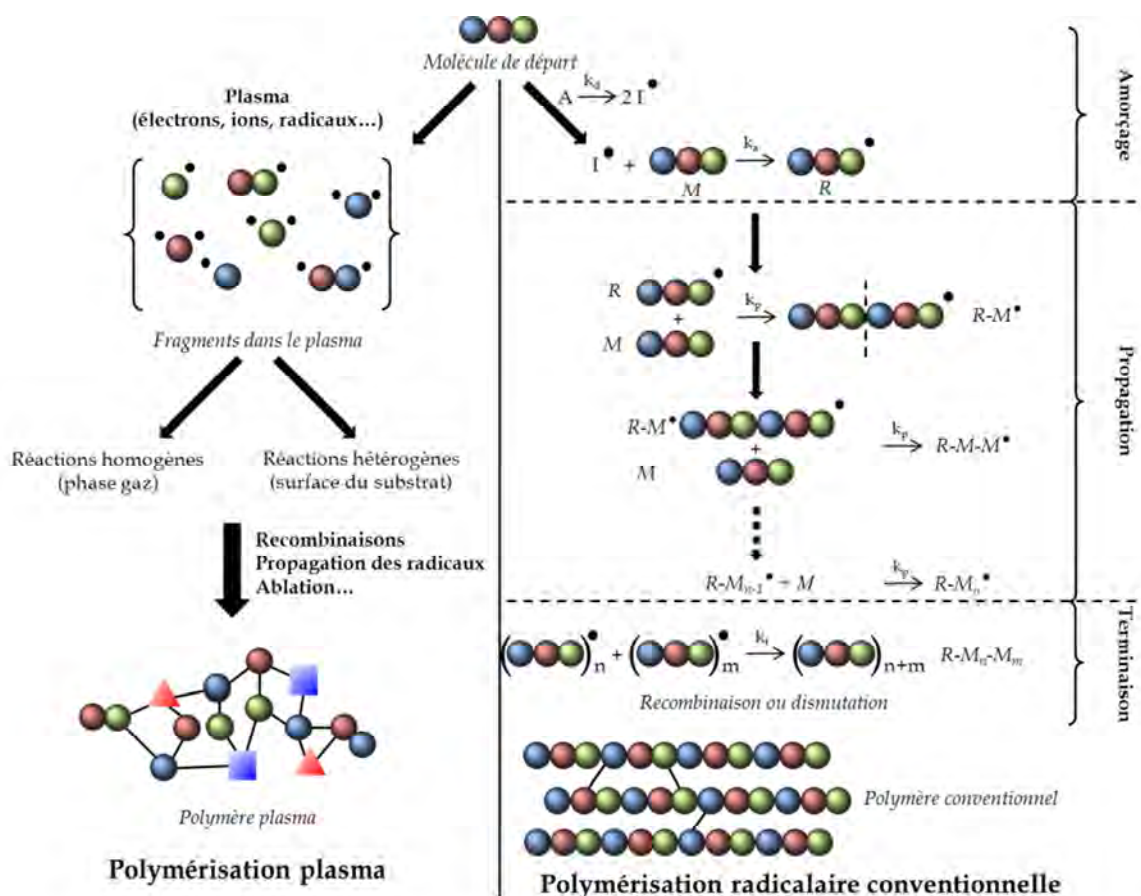
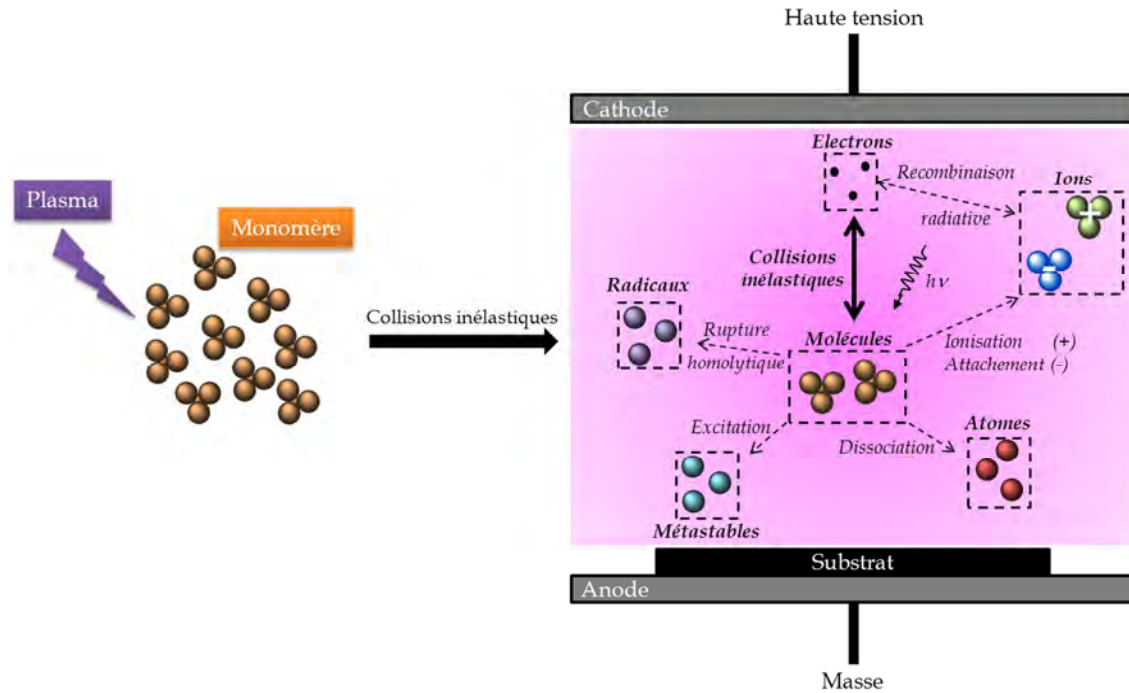


Figure 1-10. Schéma de comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation plasma.

Par ailleurs, il est également possible d'injecter plusieurs monomères en même temps dans le plasma, ce qui donnera lieu à la formation d'un « copolymère plasma » ou co-dépôt, qui est en réalité un polymère plasma dont la composition chimique provient de celle des deux monomères injectés.

2.2.3.3. Mécanismes de polymérisation plasma

Suite au champ électrique utilisé pour créer le plasma, les électrons sont accélérés ce qui leur confère de l'énergie cinétique. Ces électrons interagissent ensuite avec les particules lourdes (dont le monomère) selon des collisions élastiques et inélastiques.



Radicaux: espèces chimiques possédant au moins un électron non apparié sur sa couche de valence.

Métastables: espèces chimiques présentes dans des états excités non radiatifs (stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement).

Figure 1-11. Réactions de collisions inélastiques (liste non exhaustive).

Lors des collisions élastiques, l'énergie interne des atomes neutres n'est pas modifiée et seul un transfert d'énergie cinétique et une modification de trajectoire est engendré. En revanche, lors des collisions inélastiques, l'énergie électronique est suffisamment importante pour induire des modifications de l'énergie interne des particules mises en jeu. Il s'en suit toute une liste de réactions possibles (Figure 1-11). De ces différentes réactions sont créés plusieurs intermédiaires réactionnels (radicaux, ions, atomes, métastables...) qui vont induire la croissance d'un dépôt en surface du substrat, appelé polymère plasma (Figure 1-12).

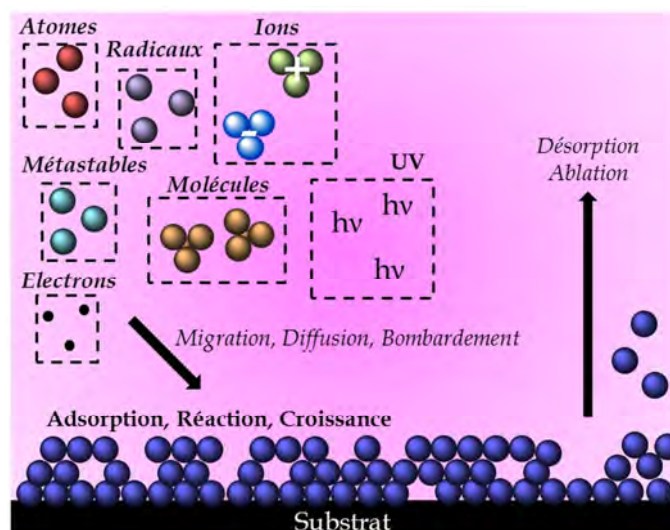


Figure 1-12. Schéma représentant le comportement des intermédiaires réactionnels à l'interface plasma/surface lors de la polymérisation plasma.

La polymérisation plasma consiste en la compétition entre des procédés de dépôt et d'ablation/désorption gouvernés par la phase gazeuse et les processus de surface^{183,185}. Concernant ces derniers, de nombreux mécanismes ont été proposés depuis les années 70, très variés, mettant en jeu des réactions radicalaires, ioniques, recombinaisons multiples (radicaux, monomères, fragments), création de cycles aromatiques ou de nombreux fragments¹⁸⁴. Toutes ces discussions à propos des mécanismes de polymérisation par plasma évoluent régulièrement car il est difficile de caractériser et donc d'imposer une explication précise des phénomènes très complexes qui interviennent. De ces mécanismes, il est néanmoins possible d'extraire deux grands groupes. On peut distinguer d'une part des mécanismes issus de la polymérisation conventionnelle (processus radicalaire, faible fragmentation) et d'autre part des mécanismes de recombinaisons de fragments activés issus de la dissociation des monomères.

La croissance d'un dépôt est donc souvent dominé par la fragmentation du monomère par le plasma. Ainsi, un des intérêts de la polymérisation plasma repose sur la possibilité de contrôler la physico-chimie des couches et de les faire varier de manière significative en modifiant les paramètres opérationnels du plasma mis en œuvre.

2.2.3.4. Les paramètres opérationnels

La vitesse de flux du monomère, sa concentration, la nature du gaz plasmagène, la pression du système, la fréquence du courant alternatif et la puissance de décharge sont autant de paramètres pouvant influencer sur les propriétés physico-chimiques des dépôts. Les processus de fragmentation dépendent de la distribution en énergie des électrons (et dans une moindre mesure des métastables), de leur densité (donc du ratio électrons/monomères) et de la section efficace de collision entre un électron et une molécule de monomère. Des modèles de cinétiques ont été développés sur ces bases pour des mécanismes ioniques ou radicalaires. À noter que la plupart des travaux portant sur les mécanismes de cinétiques macroscopiques sont menés à basse pression. De nombreux chercheurs ont ainsi utilisés la vitesse de croissance du dépôt comme expression approximative de la vitesse de formation du polymère. En étudiant plusieurs procédés plasma, H. Yasuda a notamment observé une proportionnalité entre la vitesse de dépôt et la masse moléculaire du monomère ce qui lui a permis d'introduire le paramètre de réaction $YF=W/(F \cdot M)^{186}$, où W , F et M sont respectivement, la puissance du plasma ($J \cdot s^{-1}$), le flux de monomère ($mol \cdot s^{-1}$) et le poids moléculaire du monomère ($kg \cdot mol^{-1}$). Cette méthode de calcul permet de prendre en compte la quantité d'énergie par quantité de matière. C'est à partir de ce facteur de Yasuda (YF) qu'a été entreprise l'étude des cinétiques de dépôt par une approche dite macroscopique, basée sur le concept de quasi-équilibre chimique^{183,185,187-190}. Pour ce faire, l'évaluation des vitesses de dépôt en masse est menée en fonction de l'énergie utilisée et du flux de monomère injecté pour réaliser les polymères plasma, selon l'équation quasi-Arrhenius suivante :

$$\frac{R_m}{F} = G \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right) \quad (1.2)$$

Avec, G le facteur dépendant du réacteur, de sa géométrie et du procédé (lié au maximum de conversion du monomère en croissance de film),

E_a , l'énergie d'activation du monomère,

W/F , puissance injectée par rapport au flux de monomère (représente l'énergie dissipée par particule),

R_m/F , vitesse de dépôt en masse par rapport au flux de monomère.

L'énergie spécifique W/F (facteur de Yasuda simplifié) remplace l'énergie thermique « $R \cdot T$ » dans l'équation d'Arrhenius classique¹⁹¹. Cette approche macroscopique peut

permettre d'identifier différents régimes de polymérisation plasma. Cependant, une récente étude¹⁹² a montré que si cette approche présente un intérêt pour l'optimisation de procédé dans un même réacteur, elle n'apporte pas d'informations suffisantes permettant de réaliser le même polymère plasma dans différents systèmes. Ceci met en évidence que cette approche ne permet pas d'avoir une réelle idée sur les mécanismes de polymérisation mis en jeu. Suite à cette étude et aux diverses questions ouvertes qu'elle pose, un nouvel état des lieux a été réalisé¹⁹⁰ afin de mieux intégrer la complexité des différents paramètres entrant en compte dans le dépôt de films polymères par plasma. Toutefois, il est important de rappeler que s'il peut être intéressant de comparer différents systèmes, ceux-ci doivent utiliser le même type de plasma, qui est la condition *sine qua non* à une comparaison correcte, car les paramètres comme l'énergie des électrons par exemple sont directement dépendants du type de plasma utilisé.

Si étudier les cinétiques de réaction peut améliorer la compréhension fondamentale des mécanismes chimiques et permettre d'optimiser de nouvelles conditions de procédés, il est largement reconnu que les procédés de dépôt plasma sont complexes et il est donc important de faire attention à l'interprétation de la loi d'Arrhenius en termes d'unique étape limitante dans un réseau complexe de réactions¹⁹³. De plus, il y a une certitude statistique limitée à définir des régimes et extraire une pente à partir d'un petit nombre de points pris dans une petite gamme d'une variable indépendante¹⁹³. Pour une analyse cinétique, les données doivent être acquises dans un régime limité cinétiquement. Enfin, il est important de garder à l'esprit que l'environnement physique du plasma¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ tout comme le type de monomère, influencent la nature des espèces du plasma et donc les vitesses de dépôt, la chimie du dépôt et les mécanismes de croissance.

2.2.3.5. La pulsation du plasma

Une innovation dans le domaine de la polymérisation plasma a été l'introduction des techniques de pulsation du plasma en complément du mode « continu ». Un plasma par DBD n'est en réalité jamais tout le temps initié. En mode « continu », il s'allume lors des fronts de montée et de descente de la tension qui lui est appliquée mais s'éteint du fait d'une tension appliquée inférieure à la tension de claquage ou du fait de la présence du diélectrique (accumulation de charges entre autres). En mode

« pulsé » (trains d'ondes sinusoïdales), la tension appliquée aux bornes des électrodes est arrêtée et réappliquée selon des temps déterminés de durées variables (ns à s) appelés temps « OFF » et temps « ON », respectivement. Pendant le temps « ON », les espèces créées dans le plasma sont comparables à celles observées en plasma continu et consistent en des ions, des radicaux, des électrons et des métastables. Pendant le temps « OFF », les espèces à courte durée de vie (électrons, ions, certains métastables) disparaissent rapidement pendant que les radicaux libres formés initient la polymérisation de composés qui contiennent des groupements polymérisables par une réaction en chaîne radicalaire¹⁸⁴ (Figure 1-13).

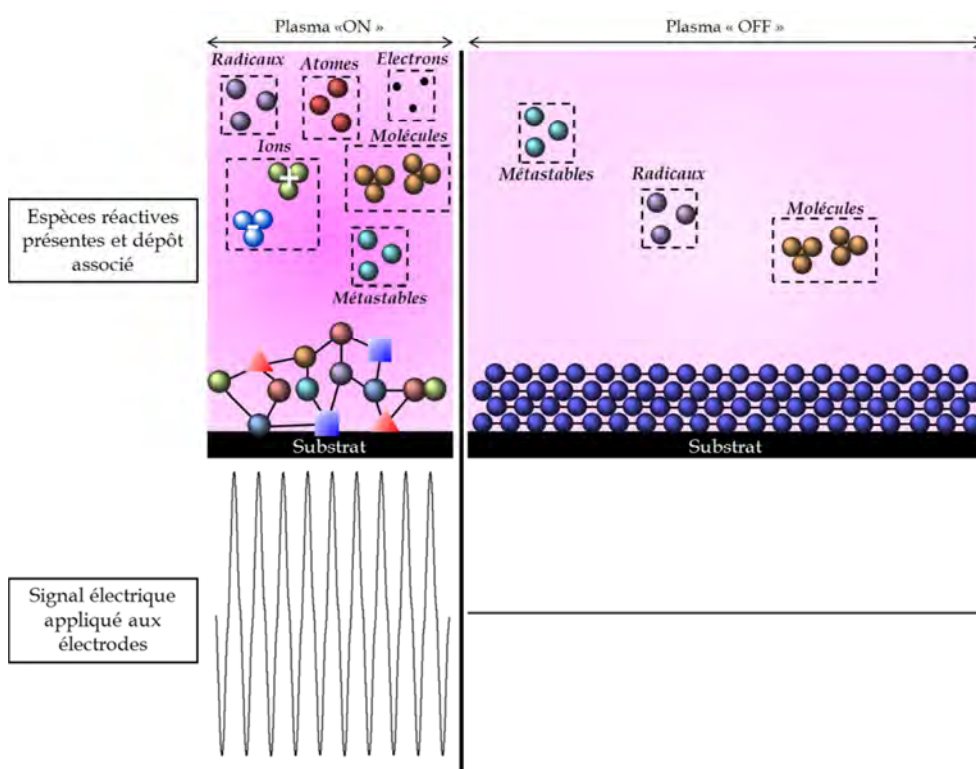


Figure 1-13. Schéma représentant les espèces à l'origine de la formation de la couche lors des différentes périodes du rapport cyclique.

La composition chimique et la structure du polymère plasma dépendent du ratio entre le temps « ON » et « OFF » défini comme étant le rapport cyclique (*duty cycle*, en anglais) :

$$\text{Rapport cyclique (\%)} = \frac{\text{Temps « ON »}}{\text{Temps « ON »} + \text{Temps « OFF »}} \times 100 \quad (1.3)$$

L'introduction de ce nouveau paramètre constitue un levier supplémentaire pour contrôler la chimie des films et permet de moduler l'importance des recombinaisons

de fragments de monomères (dominant dans le cas continu) en se rapprochant plus ou moins des phénomènes de polymérisation (voie radicalaire) rencontrés en chimie conventionnelle.

Ainsi, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des plasmas pulsés sur les processus de polymérisation, pour différents types de monomères, afin d'obtenir une rétention de sa structure^{184,197-204}, de contrôler la morphologie du dépôt²⁰⁵ ou encore pour préserver l'intégrité de molécules fragiles²⁰⁶.

2.3. Élaboration de revêtements phosphorés

Il existe peu de publications scientifiques faisant référence à l'utilisation du plasma afin de permettre la croissance de couches minces contenant du phosphore. On note toutefois deux types de stratégie afin d'y parvenir. La première utilise le plasma comme source de post-traitement afin de permettre le greffage et la polymérisation d'une solution imbibée dans des substrats polymères. La seconde présente l'utilisation de plasma radiofréquence ou micro-onde à basse pression pour permettre le dépôt de couches phosphorées par polymérisation plasma.

2.3.1. Polymérisation et greffage induits par plasma

La polymérisation et le greffage induits par plasma (PIGP, *Plasma-Induced Graft-Polymerisation*) est une technique de dépôt pouvant être considérée comme étant intermédiaire entre le dépôt par voie humide et celui par voie sèche. En effet, celle-ci nécessite dans un premier temps le trempage du substrat dans une solution liquide contenant le monomère à déposer et un photo-initiateur (un agent de réticulation peut aussi être ajouté) puis une étape de séchage. Le substrat est ensuite exposé à un plasma afin d'initier la polymérisation du monomère et son greffage. C'est en 2006 qu'apparaissent les premières références bibliographiques concernant cette technique appliquée aux dépôts phosphorés, avec les travaux de M.J. Tsafack^{207,208} qui développe une approche consistant à utiliser un plasma afin de polymériser/greffer des monomères (méth)acrylates à base de phosphate, de phosphonate ou de phosphoramidate sur des substrats polymères (Figure 1-14).

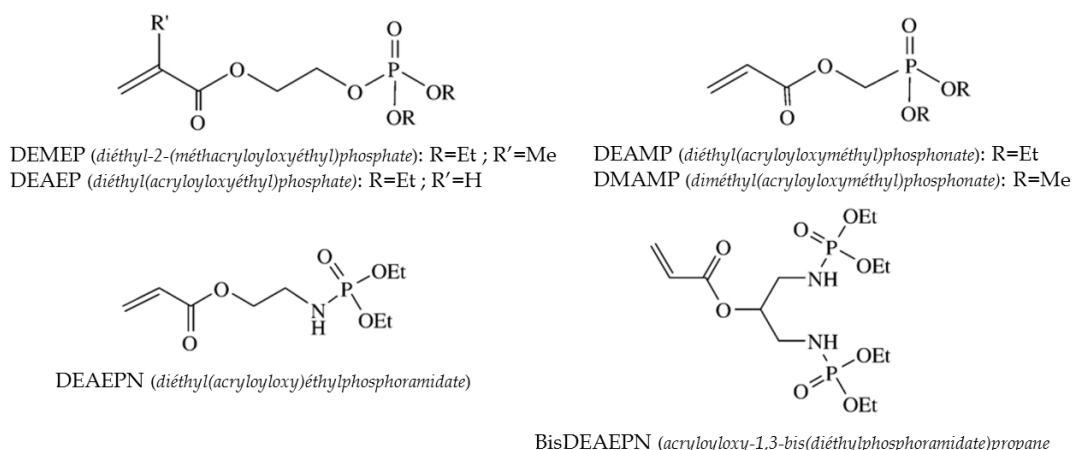


Figure 1-14. Monomères (méth)acrylates de phosphate, phosphonate et phosphoramidate utilisés dans l'étude²⁰⁸.

Ces monomères ont été choisis car ils sont connus pour être des produits ignifugeants par polymérisation (but de l'application dans l'étude), leur partie acrylate facilitant la polymérisation par voie radicalaire notamment. Ce nouveau procédé permet la polymérisation d'un monomère non volatile et ressemble aux méthodes de greffage habituellement utilisées en voie humide (monomère en solution qui polymérise et se greffe grâce à l'utilisation du chauffage, d'UV ou de radiations γ). La procédure expérimentale utilisée peut être résumée de la manière suivante (Figure 1-15) :

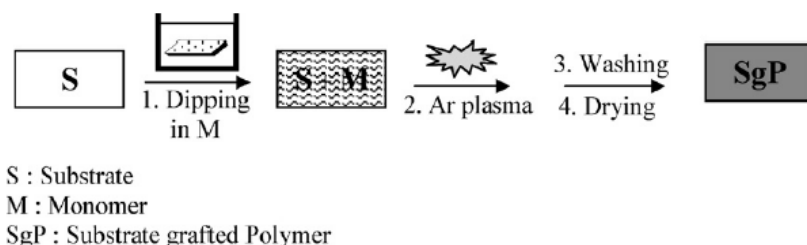


Figure 1-15. Procédure expérimentale pour la polymérisation et le greffage induits par plasma des monomères²⁰⁸.

Il est montré que les acrylates de phosphate (DEMEP, DEAEAP), de phosphonate (DEAMP, DMAMP) et de phosphoramidate (DEAEPN, BisDEAEPN) peuvent être polymérisés sous un plasma micro-onde d'argon à basse pression en présence d'un photo-amorceur (Irgacure 819). La polymérisation est en fait induite principalement par les radiations UV-Visible du plasma (et potentiellement d'autres espèces réactives possédant une durée de vie suffisamment longue pour atteindre le substrat

placé en post-décharge) et elle se développe via un mécanisme de polymérisation radicalaire grâce au photo-amorceur présent en solution.

Par la suite, de nouveaux travaux traitant du *PIGP* pour déposer des dépôts phosphorés ont été publiés par S. Zanini en 2008²⁰⁹. Un nouveau monomère est utilisé, l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMP) (Figure 1-16) afin de conférer au poly(éthylène) (PE) des propriétés retardatrices de flamme.

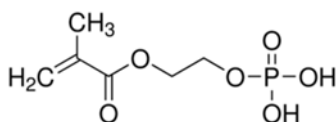


Figure 1-16. Formule de l'éthylène glycol méthacrylate de phosphate (EGMP).

Dans ce cas de figure, les échantillons de PE sont immergés dans une solution d'EGMP, puis séchés. La solution ne contient ni photo-initiateur, ni agent de réticulation. Le substrat est ensuite soumis à un plasma radiofréquence (13.56 MHz) d'argon. Enfin, ils sont lavés dans de l'éthanol afin d'enlever les molécules non greffées. Le dépôt de revêtements phosphorés est confirmé par infrarouge et spectroscopie de photoélectrons X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

Dans la même thématique, I. Er-Rifai a également étudiée le dépôt de couches phosphorées à partir d'EGMP ou d'acide vinylphosphonique (AVP), par un procédé *PIGP* en argon, mais cette fois-ci afin d'améliorer les propriétés anti-feu du Polyamide-6 (PA-6)^{210,211}. De même que dans le cas des travaux réalisés par M.J. Tsafack, le plasma utilisé est un plasma micro-onde (2.45 GHz). Un photo-amorceur est utilisé (Darocur 1173, 2-hydroxy-2-méthyle propiophénone) ainsi qu'un agent de réticulation (EGDMA, éthylène glycol diméthacrylate). Dans les travaux répertoriés dans son manuscrit de thèse²¹¹, on note encore davantage d'essais avec l'utilisation du polyorganophosphazène (POPZ) et de son copolymère EGMP/POPZ, celui d'AVP et de son copolymère AVP/POPZ.

Les derniers résultats utilisant le *PIGP* pour le dépôt de revêtements phosphorés ont été publiés en 2012 par B. Edwards²¹² où l'on note un changement majeur qui réside dans la technologie proposée, puisqu'il y est décrit un procédé plasma opérant à la pression atmosphérique, où le plasma est généré par des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD). Ce procédé permet de s'affranchir de systèmes de pompage coûteux mais dans ce cas, il utilise de l'hélium comme gaz de procédé. Toutefois, le principe reste le même que précédemment avec l'utilisation d'un photo-amorceur

(Irgacure 819) ainsi qu'un agent de réticulation (EGDMA ou pentaérythritole tetraacrylate, PETA) selon le monomère utilisé (Figure 1-17), respectivement le 1 et le 2.

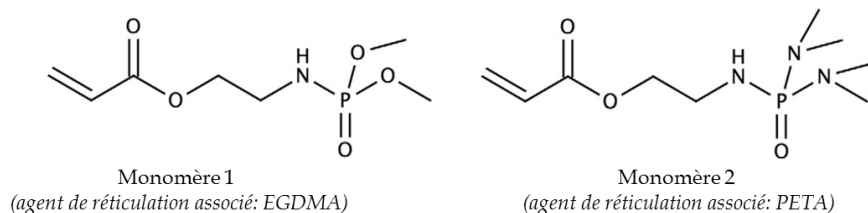


Figure 1-17. Structures chimiques des monomères utilisés dans l'étude.

Les dépôts sont réalisés sur du coton pour promouvoir, une nouvelle fois, un effet anti-feu.

Enfin, d'autres méthodes qui diffèrent légèrement du *PIGP* ont été rapportées. Tout d'abord, G. Akovali a étudié l'effet retardateur de flamme du tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP, Figure 1-18) sur des fibres de PAN (polyacrylonitrile) en traitant la fibre imprégnée de monomère par un plasma d'argon radiofréquence²¹³. Le pourcentage de phosphore (évalué par spectrométrie de fluorescence X) obtenu à la surface de la fibre est compris entre 2% et 4% selon les conditions. Au moins un des polymères plasmas élaborés possède un caractère plutôt organique, si l'on s'en réfère au spectre infrarouge non dépouillé présenté dans la publication.

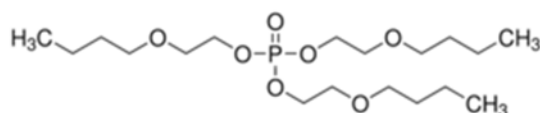


Figure 1-18. Formule du tris(2-butoxyéthyl)phosphate (TBEP).

Finalement, P.M. López-Pérez a travaillé sur la fonctionnalisation de membranes de chitosane par greffage d'acide polyphosphonique (PVPA)²⁵. Les membranes sont d'abord activées par un plasma radiofréquence (13.56 MHz) puis plongées dans une solution d'acide vinylphosphonique (AVP). Les radicaux formés par le plasma à la surface des membranes permettent le greffage et la polymérisation du monomère.

2.3.2. Procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à basse pression

Comme déjà mentionné, en comparaison aux méthodes de dépôt par voie humide, il existe peu de travaux traitant de la synthèse de revêtements phosphorés par polymérisation plasma. Quelques études ont cependant été menées, à basse pression uniquement.

La plupart des travaux utilise des réacteurs plasma radiofréquence pour déposer les monomères. Ainsi, G. Akovali, préalablement cité pour avoir réalisé un traitement plasma sur un substrat imprégné de précurseur, a également effectué un revêtement phosphoré par PECVD²¹³ en utilisant un composé phosphoré et chloré, l'éthyldichlorophosphate (EDCP, Figure 1-19).

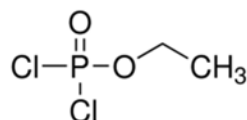


Figure 1-19. Formule de l'éthyldichlorophosphate (EDCP).

Le but est d'obtenir un film mince dont l'effet synergique du chlore et du phosphore améliore la tenue au feu de fibres de PAN. Le spectre infrarouge d'un des dépôts est présenté, sans explications associées. Un caractère organique semble toutefois être présent au vue de la présence des pics caractéristiques des aliphatiques (C-H) dans la région 3000-2900 cm⁻¹. D'autres résultats anti-feu issus de dépôts PECVD ont aussi été communiqués par J.P.S. Badyal, et ont été obtenus à partir de la « copolymérisation plasma » du diméthylallylphosphonate (DMAP) avec du styrène ou du toluène²¹⁴. Il est à souligner que dans ce cas-ci, les composés chimiques utilisés ne sont pas halogénés. Il observe par spectroscopie infrarouge une rétention de structure du monomère ainsi que la disparition des bandes vibrationnelles caractéristiques de la liaison C=C. Les dépôts sont principalement composés de carbone (C ≈ 90%_{at.}) et il n'existe pas de différences notables entre les co-dépôts réalisés en présence de styrène ou de toluène. De plus, aucune preuve structurelle de la formation d'un réel copolymère n'est apportée.

Un brevet a été déposé par M. Bauer et M. Rembold afin de protéger une invention qui dévoile un procédé plasma basse pression pour ignifuger des matériaux polymères organiques par un traitement en présence d'au moins un composé

phosphoré sans halogène²¹⁵. Cette invention est illustrée par deux exemples dans lesquels les dépôts sont réalisés à partir de diméthylvinylphosphonate (DMVP, Figure 1-20) dans un gaz plasmagène d'hélium.

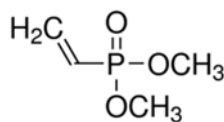


Figure 1-20. Formule du diméthylvinylphosphonate (DMVP).

Aucune précision sur la structure chimique de la couche n'est apportée.

Dans un autre domaine, J.-C. Lin a étudié l'adhésion de plaquettes sanguines à des substrats de verre grâce à des dépôts de polymères plasma issus de triméthylphosphite (TMP) d'une part et d'un copolymère plasma obtenu à partir du triisopropylphosphite (TIP) et du diméthylsulfate (DMS) d'autre part²⁴. Dans les meilleures conditions, des fonctions phosphates et phosphites ont été observées.

M.J. Danilich a élaboré des membranes ioniques conductrices contenant des groupements d'acides phosphoniques à partir de la « copolymérisation » de PAPA (acide perfluoroallylphosphonique) et CTFE (chlorotrifluoroéthylène)⁹¹. Cette rétention d'acide phosphonique dans les membranes polymères plasma est expliquée par la réactivité du monomère phosphoné dans lequel le clivage a lieu au niveau des liaisons C-C et C-P, et dont les fragments s'incorporent dans les films. M.J. Danilich a également étudié et comparé la polymérisation plasma du PADP (pentafluoroallyldiéthylphosphonate) par rapport au PAPA²¹⁶. Bien qu'ayant une composition, structure et propriété identique, le polymère plasma PADP (ppPADP) se dépose plus rapidement et l'ajout d'argon comme gaz de dilution lors de son dépôt augmente encore un peu plus sa vitesse de dépôt (pas d'explications apportées).

E. Akdoğan, pour sa part, relate la création d'une surface amphotère avec une concentration acide/base de surface ajustable selon les paramètres plasma utilisés à partir du DEAP (diéthylallylphosphate)⁹⁰. Une protéine modèle (BSA – bovine serum albumin) est utilisée afin de corréler son adsorption au ratio acide/base de surface. Aucune indication sur l'épaisseur du ppDEAP n'est signalée, cependant les propriétés amphotères des surfaces modifiées sont attribuées aux groupements Si-OH et P-OH pour le caractère acide, tandis que le caractère basique est attribué à la

création de phosphines (-PH_3) en surface en plus du caractère naturellement basique du substrat utilisé (silicium).

K.S. Siow rapporte l'utilisation du triisopropylphosphite (TIP) (déjà utilisé par J.-C. Lin en copolymérisation) pour créer des surfaces phosphatées par polymérisation plasma¹³⁶. Un changement de l'état d'oxydation du phosphore est observé, puisque le ppTIP possède de nouveaux groupements, à savoir des phosphonates, phosphates et polyphosphates. Dans une autre étude²¹⁷, K.S. Siow étudie plus précisément la nature et la diversité (états d'oxydation) des groupements de surface produits avec plusieurs polymères plasma et caractérise les effets de leur vieillissement à l'air. Le triisopropylphosphite (TIP) et le diéthylphosphite (DEP) ont été utilisés comme monomères. De plus, le TIP a été associé à l'1,7-octadiène afin d'obtenir un copolymère plasma dont la structure est plus organique, ceci afin d'éviter la formation de liaisons polyphosphates (P-O-P). Du point de vue du comportement des monomères dans le plasma, ces études montrent que le clivage des liaisons du monomère a lieu principalement au niveau des groupes éthoxy. En outre, les analyses XPS suggèrent la présence de phosphates et polyphosphates pour le ppTIP et le ppDEP alors que le copolymère présente des fonctions phosphates et phosphonates.

Enfin, K.G. Pabeliña²¹⁸ rapporte le dépôt d'acide phosphorique (PA) sur du bois par DBD mais peu de précisions sont données sur la méthode de dépôt et la nature exacte des films.

2.3.3. Résumés des méthodes de dépôt et des propriétés des revêtements élaborés

2.3.3.1. Différents procédés de dépôt

Le tableau ci-dessous (Tableau 1-1) permet de résumer les différentes méthodes de dépôts utilisées selon les différentes équipes de recherche et d'y associer le cas échéant les précurseurs utilisés, leur vitesse de dépôt maximale, les épaisseurs atteintes et le(s) substrat(s) utilisé(s).

Tableau 1-1. Liste des procédés de dépôt publiés sur les dépôts par voie sèche de précurseurs phosphorés.

	Précurseur(s) phosphoré(s)	Vitesse de dépôt	Substrat	Épaisseur(s)	Réf.
PIGP	DEMEP DEAEP DEAMP DMAMP DEAEPN BisDEAEPN	-	PAN Coton	< 1 μm	207,208
	EGMP	-	PE	-	209
	EGMP AVP POPZ EGMP/POPZ AVP/POPZ	-	PA-6	~ 2.5 nm < 1 μm - - > 1 μm	210,211
	2 monomères	-	Coton	-	212
	TBEP	-	PAN	-	213
	VPA	-	Chitosane	-	25
PECVD	EDCP	3.5 à 12 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	PAN	-	213
	DMAP/Styrène DMAP/Toluène	-	Coton Verre Plaque NaCl	-	214
	DMVP	8 à 32 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	Polypropylène	-	215
	TMP TIP/DMS	-	Verre	> 1 μm	24
	PAPA CTFE PADP	30 à 50 $\text{\AA}/\text{min}$ 5 à 60 $\text{\AA}/\text{min}$ 130 à 250 $\text{\AA}/\text{min}$	Différents substrats	9 à 660 nm	91,216
	DEAP	-	Silicium	-	90
	TIP DEP TIP/1,7-octadiène	-	Silicium	-	136,217
	PA	-	Bois	-	218

2.3.3.2. Compositions chimiques

Comme nous venons de le voir, malgré le faible nombre d'études, de nombreux précurseurs ont déjà été employés, de structures différentes, et dans des réacteurs variés. Le Tableau 1-2 résume les principaux groupements fonctionnels présents dans les films déposés. De manière générale, de grandes similitudes sont observées. Cependant, il est intéressant de noter que la technique de PECVD amène à la formation de plus de types de groupements fonctionnels que la PIGP. Ceci n'est pas étonnant puisque la PIGP permet principalement la polymérisation par le groupement réactif du monomère et conserve donc le motif monomérique alors que le dépôt par polymérisation plasma croît essentiellement suite à des fragmentations et recombinaisons successives et aléatoires. Plusieurs nouveaux groupements sont ainsi recensés (hydrocarbures oxygénés ou azotés), ainsi qu'un groupement relié au polyphosphate inorganique (P-O-P), très peu signalé néanmoins dans les dépôts obtenus dans la littérature.

Dans la majeure partie des cas, la présence de ces groupements a été confirmée par l'analyse XPS. Celle-ci a également permis de quantifier la concentration relative des éléments présents à la surface des dépôts. La Figure 1-21 résume les différentes concentrations en carbone, phosphore et oxygène que l'on retrouve dans la littérature pour les dépôts PECVD, en fonction du monomère utilisé et de l'équipe de recherche.

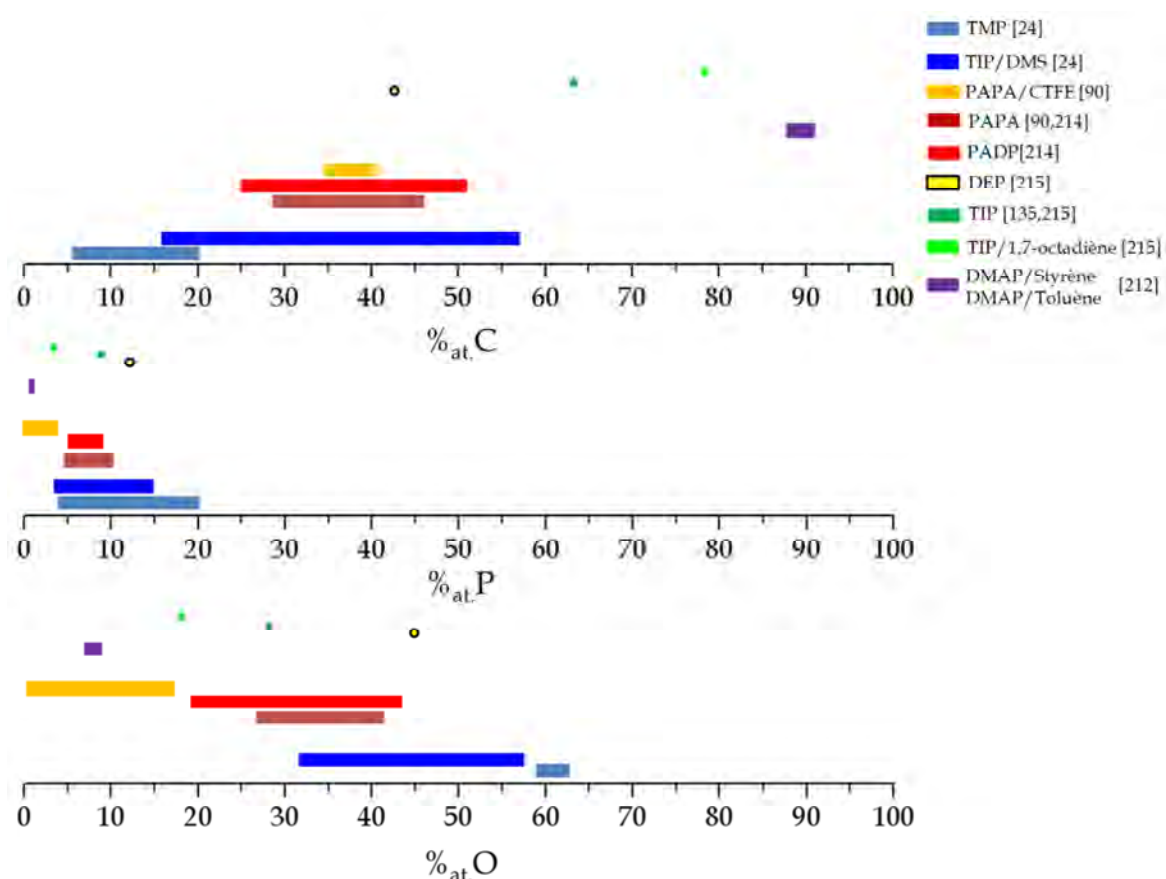


Figure 1-21. Concentrations atomiques relatives issues des photopics C_{1s} , O_{1s} et P_{2p} obtenues selon les différents dépôts PECVD des travaux cités. Chaque couleur correspond aux dépôts issus du même monomère.

Ce graphique prend en compte uniquement ces trois éléments car ils sont communs à tous les dépôts et permettent donc une comparaison pertinente. Nous pouvons observer que selon le monomère utilisé et le groupe de recherche, une vaste gamme de composition est couverte, passant de dépôts très organiques ($C > 85\%$ et $O < 10\%$, pour le DMAP/Styrène ou DMAP/Toluène) à des dépôts beaucoup plus inorganiques ($C < 10\%$ et $O > 60\%$). Par ailleurs, la concentration atomique relative de phosphore obtenue en XPS excède rarement les 10% (exception faite de certains revêtements déposés par J.-C. Lin et al. qui ont atteints près de 20%).

2. Dépôts de revêtements phosphorés par voie sèche

Tableau 1-2. Groupements fonctionnels principaux obtenus dans les revêtements phosphorés par voie sèche.

		Monomères phosphorés	Groupements fonctionnels présents dans les polymères plasmas correspondant au monomère														
			P-O-C	P=O	P-O-P	P-H	P-O	O=P-OH	P(O)(OH) ₂	P-CH ₃	C=O	C≡N	C-F	C-O	Si-OH	O-H	
Plasma-Induced Graft-Polymerisation (PIGP)	M.J. Tsafack et al.		X	X							X						
		DEMEP															
			X	X								X					
		DEAP															
			X	X								X					
		DMAMP															
	S. Zanini et al.		X	X								X					
		DEAMP															
			X	X								X					
		DEAPFN															
			X	X								X					
		BisDEAPN															
	I. Er-Rufai et al.		X	X								X					X
EGMP																	
		X	X								X						
POPZ																	
		X	X								X						
POPZ/EGMP																	
E. Edwards et al.		N/A															
	Monomère 1																
P.M. López-Pérez		N/A															
	AVP																
PECVD basse pression	J.-C. Lin et al.		X	X							X						
		TMP															
	J.P.S. Badyal et al.		X	X							X						
		DMAP/Styrène															
	M.J. Danilich et al.		X	X							X						
		PAPA															
			X	X							X						
		PADP															
	E. Akdoğan et al.		X	X							X						
		PAPA/CTFE															
	K.S. Siow et al.		X	X													
		DEAP															
		X	X														
K.G. Pabediña et al.		X	X														
	DEP																
K.G. Pabediña et al.		X	X														
	TIP/1,7-octadène																

2.3.3.3. Propriétés anti-feu

Le cadre de nos travaux s'inscrit dans un projet de recherche dont le but est, *in fine*, de réaliser des revêtements retardateurs de flammes. Ainsi, il est intéressant de résumer ici les propriétés anti-feu des films déposés par plasma et cités dans la littérature. Tout d'abord, notons que seuls certains films réalisés par *PIGP* ou *PECVD* ont été étudiés pour leur effet résistant au feu. Les tests ont été effectués principalement par mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) qui est un essai normalisé permettant de déterminer la teneur minimale d'oxygène dans un mélange oxygène/azote assurant la combustion d'une éprouvette de taille normalisée placée en position verticale. Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion de l'échantillon et la distance parcourue par la flamme sont mesurés. Le pourcentage d'oxygène doit être augmenté tant que le temps de combustion est inférieur à 180 s et que la distance parcourue de la flamme est inférieure à 50 mm. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Résultats anti-feu mesurés par LOI en fonction des précurseurs.

	Précurseur(s) phosphoré(s)	LOI (%)		Réf.
		Substrat traité	Substrat non traité	
PIGP	DEMEP	26	18.5 (PAN)	207,208
	DEAEP	26.5		
	DEAMP	23.5		
	DMAMP	26		
	DEAEPN	28.5	19 (Coton)	
	BisDEAEPN	29.5		
	EGMP	23	18 (PE)	209
	EGMP	-	-	210,211
	AVP	35	25 (PA-6)	
	POPZ	-	-	
EGMP/POPZ	-	-		
AVP/POPZ	-	-		
	TBEP	28-31	25-27 (PAN)	213
PECVD	EDCP	27-30	25-27 (PAN)	213
	DMVP	19,9-24,5	-	215

Les résultats montrent que l'effet retardateur de flamme peut être corrélé à la structure chimique du monomère. En effet, si nous comparons les résultats d'indice limite d'oxygène pour le même groupe de recherche (M.J. Tsafack et al.^{207,208}), les valeurs de LOI les plus élevées sont obtenues à partir des monomères phosphoramidates et pourraient être attribuées à la présence d'azote, connu pour son effet de synergie avec les composés phosphorés^{60,219}. Très souvent, le test du LOI est corrélé avec des résultats d'analyses thermogravimétriques afin de mettre en relation la dégradation du matériau en fonction de la température avec son comportement au feu.

D'autres tests consistant à mesurer la vitesse d'inflammation du substrat soumis à une flamme ont été illustrés^{212,214}, mais le peu d'information concernant ces tests ainsi que leur faible récurrence ne permettent pas de pouvoir les comparer entre eux et avec les tests classiques normalisés.

3. Conclusions du Chapitre 1

Ce premier chapitre introduit et définit les connaissances importantes pour aborder les travaux menés pendant cette thèse. Il permet également de situer nos études par rapport à l'existant.

La première partie présente les principaux intérêts liés à la fonctionnalisation de surface d'un matériau par des groupements phosphorés. Nous y avons résumé les principales applications concernées (biologie, biomédicale, adhésion, anti-corrosion, retardateurs de flammes, systèmes électroniques organiques...) afin de disposer d'une vision globale sur l'utilité et le potentiel de telles fonctions.

Par la suite, nous avons abordé les différentes méthodes de fonctionnalisation qui ont déjà permis la modification de surface par des traitements en « voie humide ». Nous avons distingué les différents mécanismes de dépôt utilisés (sol-gel, greffage chimique, adsorption physique et traitement électrochimique), défini leur principe de fonctionnement et exposé leurs applications.

Enfin, nous avons réalisé un bilan sur l'apport de ces méthodes à notre problématique mais également sur les limites qu'elles présentent, et l'intérêt d'utiliser une méthode de fonctionnalisation par voie sèche a été introduit.

La seconde partie s'intéresse ainsi aux méthodes de dépôt en phase vapeur, et plus particulièrement à celles assistées par plasma. Après avoir défini la notion de plasma, nous nous sommes attachés à expliquer le principe de notre technique de dépôt (décharges à barrière diélectrique) appliqué aux couches minces organiques, afin de clarifier les différents termes et propriétés liés à la polymérisation plasma.

Finalement, nous avons établi un résumé de l'état de l'art concernant le dépôt de revêtements phosphorés assisté par plasma (PIGP ou PECVD) afin de pouvoir mieux situer nos travaux par la suite. Nous avons ainsi pu résumer les différents procédés de dépôt utilisés ainsi que les différentes caractéristiques physico-chimiques et propriétés anti-feu des revêtements élaborés.

Références

- (1) J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 105-124.
- (2) C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight, B. Bujoli, *Chemical Reviews* **2012**, 112, 3777-3807.
- (3) J. Amalric, P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Ponche, A. Sotto, J.P. Lavigne, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 141-149.
- (4) K. Kato, Y. Eika, Y. Ikada, *Journal of Biomedical Materials Research* **1996**, 32, 687-691.
- (5) S. Kamei, N. Tomita, S. Tamai, K. Kato, Y. Ikada, *Journal of Biomedical Materials Research* **1997**, 37, 384-393.
- (6) T.V. Chirila, Zainuddin, *Reactive and Functional Polymers* **2007**, 67, 165-172.
- (7) L. MacArie, G. Ilia, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 1078-1092.
- (8) C. Viorner, Y. Chevolot, D. Léonard, B.O. Aronsson, P. Péchy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, *Langmuir* **2002**, 18, 2582-2589.
- (9) E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, M.P. Danahy, B.M. Silverman, E.L. Hanson, K.S. Midwood, J.E. Schwarzbauer, J. Schwartz, *Langmuir* **2003**, 19, 200-204.
- (10) F. Gao, P.M.A. Sherwood, *Surface and Interface Analysis* **2013**, 45, 742-750.
- (11) Z. Grubac, M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I.S. Roncevic, M. Petravi, R. Peter, *Materials Science and Engineering C* **2013**, 33, 2152-2158.
- (12) R. Michel, J.W. Lussi, G. Csucs, I. Reviakine, G. Danuser, B. Ketterer, J.A. Hubbell, M. Textor, N.D. Spencer, *Langmuir* **2002**, 18, 3281-3287.
- (13) A. Cattani-Scholz, D. Pedone, M. Dubey, S. Neppl, B. Nickel, P. Feulner, J. Schwartz, G. Absteiter, M. Tornow, *ACS Nano* **2008**, 2, 1653-1660.
- (14) G. Collins, J.D. Holmes, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 11052-11069.
- (15) G.J. Zhang, Y. Ning, *Analytica Chimica Acta* **2012**, 749, 1-15.
- (16) H.K. Chang, F.N. Ishikawa, R. Zhang, R. Datar, R.J. Cote, M.E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano* **2011**, 5, 9883-9891.
- (17) R. Zhang, M. Curreli, M.E. Thompson, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2011**, 3, 4765-4769.
- (18) H. Li, T.Y. Ma, K. De-Ming, Y. Zhong-Yong, *Analyst* **2013**, 138, 1084-1090.
- (19) A. Cattani-Scholz, D. Pedone, F. Blobner, G. Absteiter, J. Schwartz, M. Tornow, L. Andruzzi, *Biomacromolecules* **2009**, 10, 489-496.

-
- (20) M. Hofmann, A. Cattani-Scholz, A.D. Mallorqui, I.D. Sharp, I.M. Fontcuberta, I.C. Moreno, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **2011**, 208, 1333-1339.
- (21) J. Shang, F. Cheng, M. Dubey, J.M. Kaplan, M. Rawal, X. Jiang, D.S. Newburg, P.A. Sullivan, R.B. Andrade, D.M. Ratner, *Langmuir* **2012**, 28, 3338-3344.
- (22) S. Monge, B. Canniccioni, A. Graillot, J.J. Robin, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 1973-1982.
- (23) M.V. Chaubal, A.S. Gupta, S.T. Lopina, D.F. Bruley, *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems* **2003**, 20, 295-315.
- (24) J.C. Lin, Y.F. Chen, C.Y. Chen, *Biomaterials* **1999**, 20, 1439-1447.
- (25) P.M. López-Pérez, R.M.P. Da Silva, C. Serra, I. Pashkuleva, R.L. Reis, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 483-491.
- (26) A. Raman, E.S. Gawalt, *Materials Science and Engineering C* **2010**, 30, 1157-1161.
- (27) K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2008**, 28, 59-70.
- (28) L. Craciun, Y. Dong, O. Polishchuk, C. Koenigsmann, B.W. Ho, Brevet n° US 20100112362.
- (29) S. Trivedi, Brevet n° WO 2006026574.
- (30) Y. Wang, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2003**, 21, 1120-1125.
- (31) N. Moszner, F. Zeuner, U.K. Fischer, V. Rheinberger, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 1062-1067.
- (32) N. Moszner, U. Salz, J. Zimmermann, *Dental Materials* **2005**, 21, 895-910.
- (33) U. Salz, J. Zimmermann, F. Zeuner, N. Moszner, *Journal of Adhesive Dentistry* **2005**, 7, 107-116.
- (34) F. Zeuner, N. Moszner, T. Völkel, K. Vogel, V. Rheinberger, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements* **1999**, 144-146, 133-136.
- (35) F. Zeuner, N. Moszner, M. Drache, V. Rheinberger, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements* **2002**, 177, 2263.
- (36) O. Senhaji, J.J. Robin, M. Achchoubi, B. Boutevin, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, 1039-1050.
- (37) S.L. Johnson, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2008**, 26, 654-659.
- (38) I.D. Welsh, P.M.A. Sherwood, *Chemistry of Materials* **1992**, 4, 133-140.

- (39) Y. Liang, D.K. Paul, P.M.A. Sherwood, *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 1554-1560.
- (40) A. Pilbáth, L. Nyikos, I. Bertóti, E. Kálmán, *Corrosion Science* **2008**, 50, 3314-3321.
- (41) A. Pilbáth, I. Bertóti, I. Sajó, L. Nyikos, E. Kálmán, *Applied Surface Science* **2008**, 255, 1841-1849.
- (42) O.A. Lam, G. David, Y. Hervaud, B. Boutevin, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 5090-5100.
- (43) G. David, E. Ortega, K. Chougrani, A. Manseri, B. Boutevin, *Reactive and Functional Polymers* **2011**, 71, 599-606.
- (44) C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 2277-2287.
- (45) M. Papadaki, K.D. Demadis, *Comments on Inorganic Chemistry* **2009**, 30, 89-118.
- (46) T. Ishizaki, M. Okido, Y. Masuda, N. Saito, M. Sakamoto, *Langmuir* **2011**, 27, 6009-6017.
- (47) M. Rohwerder, M. Stratmann, *MRS Bulletin* **1999**, 24, 43-47.
- (48) J. Telegdi, T. Rigó, É. Pfeifer, T. Keszthelyi, E. Kálmán, *Progress in Colloid and Polymer Science* **2008**, 135, 77-86.
- (49) A. Paszternák, I. Felhosi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán, L. Nyikos, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 804-812.
- (50) M. Maxisch, P. Thissen, M. Giza, G. Grundmeier, *Langmuir* **2011**, 27, 6042-6048.
- (51) K. Chougrani, B. Boutevin, G. David, S. Seabrook, C. Loubat, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 7972-7984.
- (52) F. Millet, R. Auvergne, S. Caillol, G. David, A. Manseri, N. Pébère, *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 285-291.
- (53) S.K. Sharma, publié dans *Green Corrosion Chemistry and Engineering : Opportunities and Challenges*, Wiley **2011**.
- (54) A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, 641, 28-34.
- (55) S. Maiti, S. Banerjee, S.K. Palit, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1993**, 18, 227-261.
- (56) S.Y. Lu, I. Hamerton, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2002**, 27, 1661-1712.
- (57) P. Joseph, S. Tretsiakova-Mcnally, *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 395-406.
- (58) J. Green, *Journal of Fire Sciences* **1992**, 10, 470-487.

-
- (59) E.D. Weil, *Journal of Fire Sciences* **2011**, 29, 259-296.
- (60) S. Liang, N.M. Neisius, S. Gaan, *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76, 1642-1665.
- (61) S. Bourbigot, S. Duquesne, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 2283-2300.
- (62) A.R. Horrocks, *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 377-392.
- (63) M. Lewin, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 13-19.
- (64) S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289, 499-511.
- (65) M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Thermochimica Acta* **2006**, 449, 16-26.
- (66) M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 979-987.
- (67) A. Laachachi, V. Ball, K. Apaydin, V. Toniazzo, D. Ruch, *Langmuir* **2011**, 27, 13879-13887.
- (68) K. Apaydin, A. Laachachi, V. Ball, M. Jimenez, S. Bourbigot, V. Toniazzo, D. Ruch, *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 106, 158-164.
- (69) G. Camino, L. Costa, G. Martinasso, *Polymer Degradation and Stability* **1989**, 23, 359-376.
- (70) M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 1378-1388.
- (71) M. Jimenez, H. Gallou, S. Duquesne, C. Jama, S. Bourbigot, X. Couillens, F. Speroni, *Journal of Fire Sciences* **2012**, 30, 535-551.
- (72) E.L. Hanson, J. Guo, N. Koch, J. Schwartz, S.L. Bernasek, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10058-10062.
- (73) M. McDowell, I.G. Hill, J.E. McDermott, S.L. Bernasek, J. Schwartz, *Applied Physics Letters* **2006**, 88.
- (74) J.E. McDermott, M. McDowell, I.G. Hill, J. Hwang, A. Kahn, S.L. Bernasek, J. Schwartz, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 12333-12338.
- (75) H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, M. Halik, *Nature* **2007**, 445, 745-748.
- (76) H. Ma, O. Acton, D.O. Hutchins, N. Cernetic, A.K.Y. Jen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 14110-14126.
- (77) O. Acton, D. Hutchins, L. Árnadóttir, T. Weidner, N. Cernetic, G.G. Ting, T.W. Kim, D.G. Castner, H. Ma, A.K.Y. Jen, *Advanced Materials* **2011**, 23, 1899-1902.
- (78) U. Kraft, U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, C. Kamella, K. Amsharov, M. Jansen, K. Kern, E. Weber, H. Klauk, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 6416-6418.
-

- (79) O. Acton, M. Dubey, T. Weidner, K.M. O'Malley, T.W. Kim, G.G. Ting, D. Hutchins, J.E. Baio, T.C. Lovejoy, A.H. Gage, D.G. Castner, H. Ma, A.K.Y. Jen, *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 1476-1488.
- (80) D.O. Hutchins, O. Acton, T. Weidner, N. Cernetic, J.E. Baio, G. Ting, D.G. Castner, H. Ma, A.K.Y. Jen, *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2012**, 13, 464-468.
- (81) T.J. Gardner, C.D. Frisbie, M.S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 6927-6933.
- (82) M. Wang, I.G. Hill, *Organic Electronics: physics, materials, applications* **2012**, 13, 498-505.
- (83) P. Péchy, F.P. Rotzinger, M.K. Nazeeruddin, O. Kohle, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 65-66.
- (84) P. Bonhôte, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S.M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 1324-1336.
- (85) A. Bulusu, S.A. Paniagua, B.A. Macleod, A.K. Sigdel, J.J. Berry, D.C. Olson, S.R. Marder, S. Graham, *Langmuir* **2013**, 29, 3935-3942.
- (86) Y. Zhou, J.W. Shim, C. Fuentes-Hernandez, A. Sharma, K.A. Knauer, A.J. Giordano, S.R. Marder, B. Kippelen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 12014-12021.
- (87) G.A. MacDonald, P.A. Veneman, D. Placencia, N.R. Armstrong, *ACS Nano* **2012**, 6, 9623-9636.
- (88) C.W. Hsu, L. Wang, W.F. Su, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 329, 182-187.
- (89) G. Guerrero, J.G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, P.H. Mutin, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 12569-12585.
- (90) E. Akdogan, M. Mutlu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2012**, 89, 289-294.
- (91) M.J. Danilich, D. Gervasio, D.J. Burton, R.E. Marchant, *Macromolecules* **1995**, 28, 5567-5574.
- (92) J. Randon, P. Blanc, R. Paterson, *Journal of Membrane Science* **1995**, 98, 119-129.
- (93) D. Villemin, P.A. Jaffrès, B. Nechab, F. Courivaud, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 6581-6584.
- (94) G. Will, J. Sotomayor, S. Nagaraja Rao, D. Fitzmaurice, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 2297-2299.

-
- (95) G.J. Ruiterkamp, M.A. Hempenius, H. Wormeester, G.J. Vancso, *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, 13, 2779-2790.
- (96) W.O. Yah, K. Yamamoto, N. Jiravanichanun, H. Otsuka, A. Takahara, *Materials* **2010**, 3, 1709-1745.
- (97) P.K. Chow, Y. Cardona Quintero, P. O'Brien, P.H. Mutin, M. Lane, R. Ramprasad, G. Ramanath, *Applied Physics Letters* **2013**, 102.
- (98) T. Nakatsuka, S. Yamashita, *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, 28, 3549-3558.
- (99) T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, *Rubber Chemistry and Technology* **1985**, 58, 107-116.
- (100) P. Judeinstein, C. Sanchez, *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6, 511-525.
- (101) M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko, D. Mandlr, *Corrosion Science* **2004**, 46, 2975-2985.
- (102) S. Karatas, N. Kayaman-Apohan, O. Turunç, A. Güngör, *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 567-576.
- (103) G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux, *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1268-1272.
- (104) C. Maillet, P. Janvier, M.J. Bertrand, T. Praveen, B. Bujoli, *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, 1685-1689.
- (105) M.V. Vasylyev, E.J. Wachtel, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Chemistry - A European Journal* **2006**, 12, 3507-3514.
- (106) X.J. Zhang, T.Y. Ma, Z.Y. Yuan, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 2003-2010.
- (107) P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3761-3768.
- (108) P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 1153-1164.
- (109) A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, *Polymer* **2007**, 48, 7078-7086.
- (110) K. Kato, E. Uchida, E.T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada, *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 209-259.
- (111) E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, *Langmuir* **2001**, 17, 5736-5738.
- (112) B.M. Silverman, K.A. Wieghaus, J. Schwartz, *Langmuir* **2005**, 21, 225-228.
- (113) G. Zorn, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, R. Adadi, G. Salitra, C.N. Sukenik, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 4218-4226.
- (114) E.L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M.F. Danisman, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 16074-16080.
-

- (115) M. Dubey, I. Gouzman, S.L. Bernasek, J. Schwartz, *Langmuir* **2006**, 22, 4649-4653.
- (116) I. Gouzman, M. Dubey, M.D. Carolus, J. Schwartz, S.L. Bernasek, *Surface Science* **2006**, 600, 773-781.
- (117) T.A. Lewington, M.R. Alexander, G.E. Thompson, E. McAlpine, *Surface Engineering* **2002**, 18, 228-232.
- (118) T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C.V. Haesendonck, A. Hubin, H. Terryn, *Langmuir* **2008**, 24, 13450-13456.
- (119) W. Gao, L. Reven, *Langmuir* **1995**, 11, 1860-1863.
- (120) P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong, S.R. Marder, *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45, 337-346.
- (121) S.H. Brewer, D.A. Brown, S. Franzen, *Langmuir* **2002**, 18, 6857-6865.
- (122) R. Quiñones, A. Raman, E.S. Gawalt, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 8774-8781.
- (123) A. Maho, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta* **2014**, 116, 78-88.
- (124) J.G. Van Alsten, *Langmuir* **1999**, 15, 7605-7614.
- (125) J.T. Woodward, A. Ulman, D.K. Schwartz, *Langmuir* **1996**, 12, 3626-3629.
- (126) C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, T. Prozorov, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, A. Gedanken, *Langmuir* **1999**, 15, 7111-7115.
- (127) M. Dubey, T. Weidner, L.J. Gamble, D.G. Castner, *Langmuir* **2010**, 26, 14747-14754.
- (128) B. Branch, M. Dubey, A.S. Anderson, K. Artyushkova, J.K. Baldwin, D. Petsev, A.M. Dattelbaum, *Applied Surface Science* **2014**, 288, 98-108.
- (129) M.L. Jespersen, C.E. Inman, G.J. Kearns, E.W. Foster, J.E. Hutchison, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 2803-2807.
- (130) P.R. Davies, N.G. Newton, *Applied Surface Science* **2001**, 181, 296-306.
- (131) S. Devillers, J.F. Lemineur, V.S. Dilimon, B. Barthélémy, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 19252-19261.
- (132) B. Barthélémy, S. Devillers, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160, H820-H828.
- (133) A. Pilbáth, I. Bertóti, É. Pfeifer, J. Mink, L. Nyikos, E. Kálmán, *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203, 1182-1192.
- (134) D.M. Spori, N.V. Venkataraman, S.G.P. Tosatti, F. Durmaz, N.D. Spencer, S. Zürcher, *Langmuir* **2007**, 23, 8053-8060.

- (135) R. Hofer, M. Textor, N.D. Spencer, *Langmuir* **2001**, 17, 4014-4020.
- (136) K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Proceedings of the 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology* **2006**.
- (137) A.L. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2007**, 25, 872-877.
- (138) D.J. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2006**, 24, 1179-1184.
- (139) J.E. Gray-Munro, M. Strong, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **2009**, 90, 339-350.
- (140) O.N. Tretinnikov, Y. Ikada, *Macromolecules* **1997**, 30, 1086-1090.
- (141) E. Wentrup-Byrne, S. Suzuki, J.J. Suwanasilp, L. Grøndahl, *Biomedical Materials* **2010**, 5.
- (142) E. Wentrup-Byrne, L. Grøndahl, S. Suzuki, *Polymer International* **2005**, 54, 1158-1588.
- (143) A. Chandler-Temple, E. Wentrup-Byrne, A.K. Whittaker, L. Grøndahl, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 3331-3339.
- (144) M. Gaboyard, J.J. Robin, Y. Hervaud, B. Boutevin, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 2011-2020.
- (145) G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232-1237.
- (146) K. Apaydin, A. Laachachi, J. Bour, V. Toniazzo, D. Ruch, V. Ball, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 415, 274-280.
- (147) J.A. Rotole, P.M.A. Sherwood, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3933-3942.
- (148) J.A. Rotole, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2000**, 18, 1066-1071.
- (149) J.A. Rotole, K. Gaskell, A. Comte, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films* **2001**, 19, 1176-1181.
- (150) D.J. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2003**, 21, 1133-1138.
- (151) Y. Liang, D.K. Paul, Y. Xie, P.M.A. Sherwood, *Analytical Chemistry* **1993**, 65, 2276-2281.
- (152) J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103-1169.
- (153) S. Onclin, B.J. Ravoo, D.N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, 44, 6282-6304.

- (154) A. Ulman, *Chemical Reviews* **1996**, 96, 1533-1554.
- (155) R. Sreenivasan, K.K. Gleason, *Chemical Vapor Deposition* **2009**, 15, 77-90.
- (156) M.E. Alf, A. Asatekin, M.C. Barr, S.H. Baxamusa, H. Chelawat, G. Ozaydin-Ince, C.D. Petruczok, R. Sreenivasan, W.E. Tenhaeff, N.J. Trujillo, S. Vaddiraju, J. Xu, K.K. Gleason, *Advanced Materials* **2010**, 22, 1993-2027.
- (157) K.L. Choy, *Progress in Materials Science* **2003**, 48, 57-170.
- (158) G. Ozaydin-Ince, A.M. Coclite, K.K. Gleason, *Reports on Progress in Physics* **2012**, 75.
- (159) J.L. Yagüe, A.M. Coclite, C. Petruczok, K.K. Gleason, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 302-312.
- (160) A.M. Coclite, R.M. Howden, D.C. Borrelli, C.D. Petruczok, R. Yang, J.L. Yagüe, A. Ugur, N. Chen, S. Lee, W.J. Jo, A. Liu, X. Wang, K.K. Gleason, *Advanced Materials* **2013**, 25, 5392-5423.
- (161) W.E. Tenhaeff, K.K. Gleason, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 979-992.
- (162) F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 1041-1073.
- (163) D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 4219-4236.
- (164) N. Inagaki, publié dans *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Taylor & Francis **1996**.
- (165) C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **2006**, 61, 2-30.
- (166) H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, 9, 441-454.
- (167) U. Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2003**, 23, 1-46.
- (168) J. Ehlbeck, U. Schnabel, M. Polak, J. Winter, T. Von Woedtke, R. Brandenburg, T. Von Dem Hagen, K.D. Weltmann, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, 44.
- (169) A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38, R1-R24.
- (170) H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, *Vacuum* **2003**, 71, 417-436.
- (171) N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, F. Massines, *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, 9, 340-346.
- (172) N. Gherardi, F. Massines, *IEEE Transactions on Plasma Science* **2001**, 29, 536-544.

- (173) F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, A. Ricard, *Surface and Coatings Technology* **2003**, 174-175, 8-14.
- (174) F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **2005**, 47, B577-B588.
- (175) N. Naudé, J.P. Cambronne, N. Gherardi, F. Massines, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38, 530-538.
- (176) F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *EPJ Applied Physics* **2009**, 47, 22805p1-22805p10.
- (177) S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, Y. Kimura, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1993**, 26, 889-892.
- (178) D. Trunec, A. Brablec, J. Buchta, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, 34, 1697-1699.
- (179) A. Sonnenfeld, T.M. Tun, L. Zajícková, K.V. Kozlov, H.E. Wagner, J.F. Behnke, R. Hippler, *Plasmas and Polymers* **2001**, 6, 237-266.
- (180) I. Radu, R. Bartnikas, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, *IEEE Transactions on Plasma Science* **2003**, 31, 411-421.
- (181) D. Trunec, A. Brablec, F. Stastny, *Contributions to Plasma Physics* **1998**, 38, 435-445.
- (182) A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 2287-2311.
- (183) D. Hegemann, M.M. Hossain, E. Körner, D.J. Balazs, *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4, 229-238.
- (184) J. Friedrich, *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 783-802.
- (185) D. Hegemann, E. Körner, K. Albrecht, U. Schütz, S. Guimond, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 889-898.
- (186) H. Yasuda, T. Hirotsu, publié dans *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, John Wiley & Sons **1973**, 16
- (187) D. Hegemann, *Pure and Applied Chemistry* **2008**, 80, 1893-1900.
- (188) D. Hegemann, U. Schütz, E. Körner, *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 689-694.
- (189) S. Guimond, U. Schütz, B. Hanselmann, E. Körner, D. Hegemann, *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, S447-S450.
- (190) D. Hegemann, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2013**, 46.
- (191) S.Y. Park, N. Kim, U.Y. Kim, S.I. Hong, H. Sasabe, *Polymer Journal* **1990**, 22, 242-249.

- (192) J.D. Whittle, R.D. Short, D.A. Steele, J.W. Bradley, P.M. Bryant, F. Jan, H. Biederman, A.A. Serov, A. Choukurov, A.L. Hook, W.A. Ciridon, G. Ceccone, D. Hegemann, E. Körner, A. Micheltmore, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 767-778.
- (193) K.K. Gleason, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 380-381.
- (194) J.D. Whittle, D.A. Steele, R.D. Short, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 840-843.
- (195) A. Micheltmore, D.A. Steele, D.E. Robinson, J.D. Whittle, R.D. Short, *Soft Matter* **2013**, 9, 6167-6175.
- (196) A. Micheltmore, C. Charles, R.W. Boswell, R.D. Short, J.D. Whittle, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2013**, 5, 5387-5391.
- (197) C.L. Rinsch, X. Chen, V. Panchalingam, R.C. Eberhart, J.H. Wang, R.B. Timmons, *Langmuir* **1996**, 12, 2995-3002.
- (198) N.M. Mackie, N.F. Dalleska, D.G. Castner, E.R. Fisher, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 349-362.
- (199) D.O.H. Teare, C.G. Spanos, P. Ridley, E.J. Kinmond, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, S. Coulson, C. Willis, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 4566-4571.
- (200) A. Choukurov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 979-990.
- (201) A. Manakhov, M. Moreno-Couranjou, N.D. Boscher, V. Rogé, P. Choquet, J.J. Pireaux, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 435-445.
- (202) C.P. Klages, K. Höpfner, N. Kläke, R. Thyen, *Plasmas and Polymers* **2000**, 5, 79-89.
- (203) C. Tarducci, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 2541-2545.
- (204) C. Tarducci, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *Macromolecules* **2002**, 35, 8724-8727.
- (205) N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 163-171.
- (206) N.D. Boscher, D. Duday, P. Heier, K. Heinze, F. Hilt, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 336-344.
- (207) M.J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 3503-3510.
- (208) M.J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 2599-2610.

- (209) S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, C. Colombo, F. Croccolo, *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1158-1163.
- (210) I. Er-Rifai, C. Jama, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, 486, 316-324.
- (211) I. Er-Rifai, *Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide 6*, Université des Sciences et Technologies de Lille, **2005**, Thèse.
- (212) B. Edwards, A. El-Shafei, P. Hauser, P. Malshe, *Surface and Coatings Technology* **2012**, 209, 73-79.
- (213) G. Akovali, G. Gundogan, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 41, 2011-2019.
- (214) J.P.S. Badyal, J.M. Crowther, *43rd Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters* **2000**, 280-282.
- (215) M. Bauer, M. Rembold, Brevet n° WO 1995016715.
- (216) M.J. Danilich, R.E. Marchant, *Plasmas and Polymers* **2002**, 7, 127-149.
- (217) K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, *Plasma Processes and Polymers* **2014**, 11, 133-141.
- (218) K.G. Pabeliña, C.O. Lumbar, H.J. Ramos, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2012**, 272, 365-369.
- (219) Q. Li, P. Jiang, Z. Su, P. Wei, G. Wang, X. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 854-860.

Chapitre 2

Dispositif expérimental et méthodes d'analyses

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des procédés développés et des moyens expérimentaux utilisés pour réaliser les travaux présentés dans ce manuscrit.

Nous détaillons dans un premier temps le dispositif expérimental qui a été développé afin de répondre aux besoins de la problématique.

Nous énonçons par la suite les matériaux qui ont été utilisés, ainsi que leurs spécificités respectives.

Enfin, nous abordons dans la troisième partie les techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours pour permettre une compréhension la plus complète possible des phénomènes rencontrés lors de notre étude.

1. Développement du réacteur AP-PECVD

La première étape de ce projet fut de concevoir et de développer un système répondant aux exigences du projet.

1.1. Dispositif expérimental

Nous avons défini un système pouvant permettre le dépôt d'une couche mince homogène sur une surface plane de manière à pouvoir traiter des substrats dont les dimensions sont définies selon les normes de taille des échantillons pour les essais anti-feu. Le réacteur doit aussi permettre la maîtrise de la composition du gaz à l'intérieur de son enceinte dans le but de contrôler le procédé de manière fiable et reproductible, tout en garantissant la sécurité de l'opérateur, les précurseurs chimiques utilisés pendant le procédé et leurs produits de dégradation pouvant présenter des risques. Plusieurs modules constituent ce dispositif expérimental (Figure 2-1) : le réacteur (cellule de décharge), le système d'alimentation en gaz (système d'injection et de pompage) et le générateur électrique.

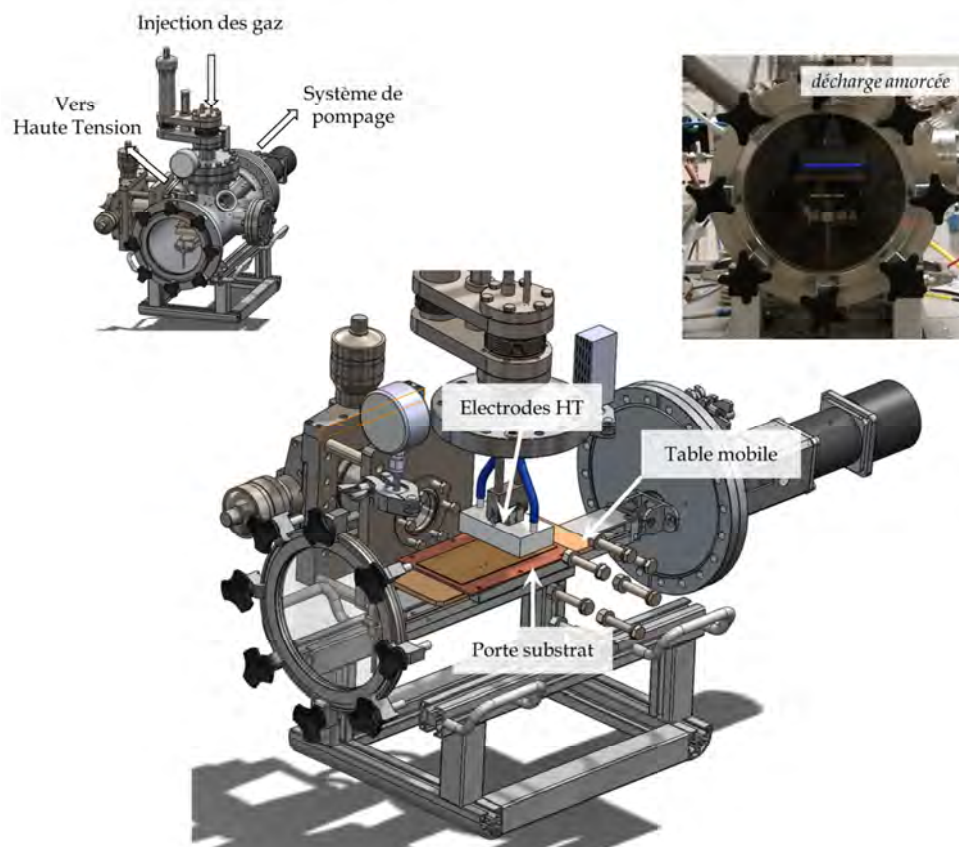


Figure 2-1. Schéma représentant le réacteur AP-PECVD.

1.1.1. Réacteur DBD

La zone de la décharge est délimitée par l'espace formé entre les électrodes haute tension et le porte substrat. Les deux électrodes haute tension consistent en deux lames métalliques planes et parallèles, d'une surface de $7.4 \times 1.5 \text{ cm}^2$ chacune et sont recouvertes par un diélectrique en alumine de 2 mm d'épaisseur (Figure 2-2). La configuration de l'injection des gaz est centrale, puisqu'elle se fait par l'intermédiaire d'une fente située entre les électrodes haute tension ce qui permet un flux de gaz laminaire en-dessous de ces deux électrodes. Le porte-substrat est relié à la masse et peut faire des allers-retours à des vitesses réglables dans le but de favoriser un dépôt homogène. La distance entre les électrodes haute tension et le substrat est maintenue à 1 mm.

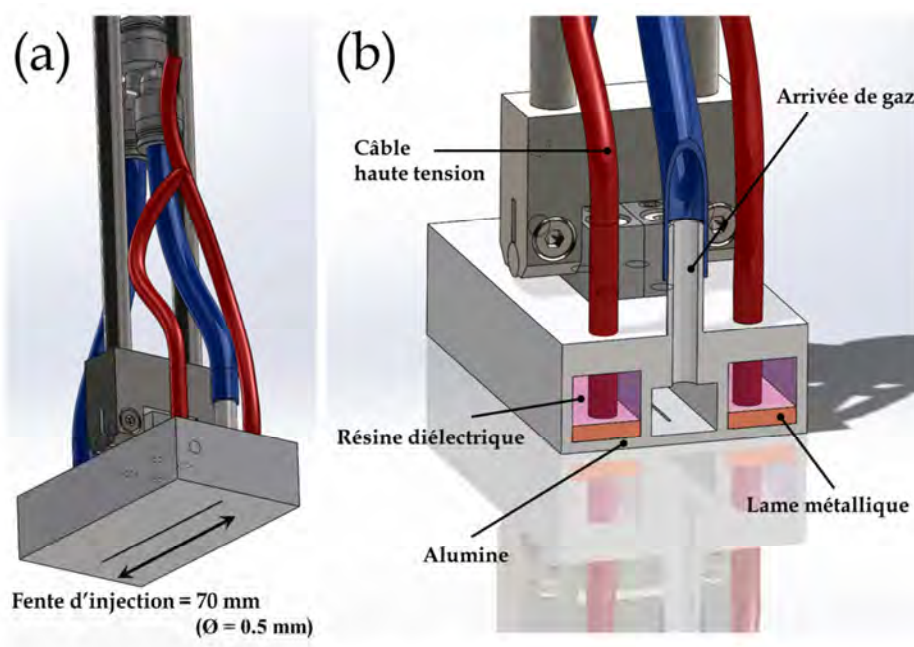


Figure 2-2. Schéma des électrodes haute tension.

Le temps de résidence du gaz sous la décharge peut être calculé et est égal à environ 30 ms lorsque le flux total de gaz injecté est de 5 slm, et que la distance entre les électrodes haute tension et le substrat est égale à 1 mm.

Par ailleurs, un système de pompage permet de maintenir l'enceinte du réacteur à la pression atmosphérique. La pompe utilisée est une pompe à membrane (modèle MVP 015-4 du constructeur Pfeiffer Vacuum).

Enfin, le porte-substrat bénéficie d'un système de refroidissement (Figure 2-3) qui permet de contrôler la température du substrat.

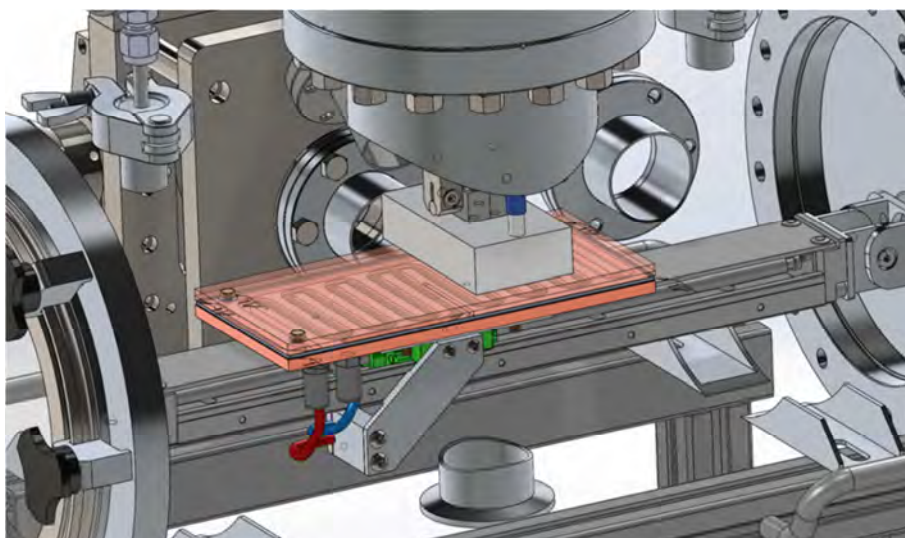


Figure 2-3. Schéma représentant le porte-substrat refroidissant.

Ce système fonctionne grâce à un refroidissement à air qui passe à travers le porte substrat en cuivre afin d'évacuer le plus efficacement possible les calories générées par le traitement plasma.

1.1.2. Système d'introduction du monomère

1.1.2.1. Circuit de gaz

Le système de régulation des gaz est illustré Figure 2-4. Les flux de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques (MKS), reliés à une console de contrôle 647C (MKS).

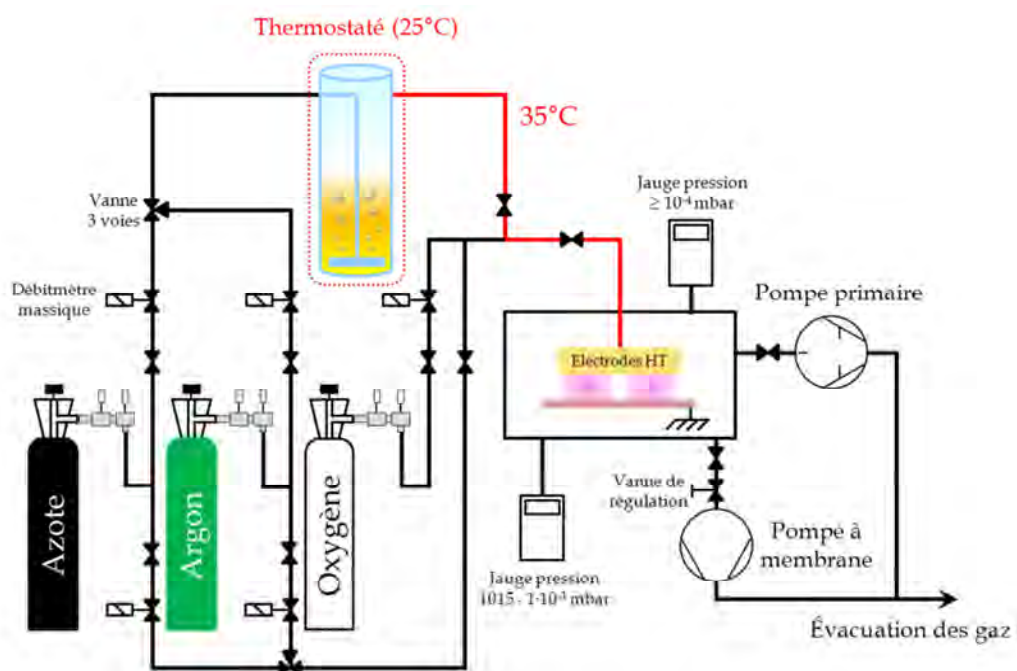


Figure 2-4. Schéma général du système de régulation des gaz.

Avant chaque traitement plasma, la pression dans l'enceinte du réacteur est réduite jusqu'à environ $8 \cdot 10^{-2}$ mbar, puis remise à la pression atmosphérique avec le gaz désiré. Cette procédure de dégazage est répétée trois fois pour s'assurer de la pureté du gaz de décharge et afin de contrôler l'atmosphère de travail. Le dégazage est effectué au moyen d'une pompe primaire sèche (Agilent Technologies, modèle SH-110) et permet d'atteindre un vide de l'ordre de $8 \cdot 10^{-2}$ mbar en quelques minutes. Deux jauges de pression permettent de couvrir le domaine des pressions comprises entre 10^{-4} et 1015 mbar : une jauge à membrane MKS Baratron® 626B fonctionnant entre $1 \cdot 10^{-1}$ et 1015 mbar (contrôleur MKS PR4000B), et une jauge THERMOVAC TTR 91 (Oerlikon Leybold Vacuum) pour les pressions réduites jusqu'à $5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Les débits de gaz sont exprimés en slm (*standard litre per minute*, $L \cdot \text{min}^{-1}$) ou en sccm (*standard cubic centimeter per minute*, $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) pour des conditions standards de pression et de température.

1.1.2.2. Système de bullage

Le système de bulleurs est un dispositif d'injection nous permettant de transporter sous forme gazeuse des précurseurs liquides à température et pression ambiantes. Le bulleur utilisé est un récipient étanche cylindrique rempli avec la substance à transporter. Le récipient est en verre ce qui permet d'avoir un contrôle visuel du monomère dans le bulleur (Figure 2-5).

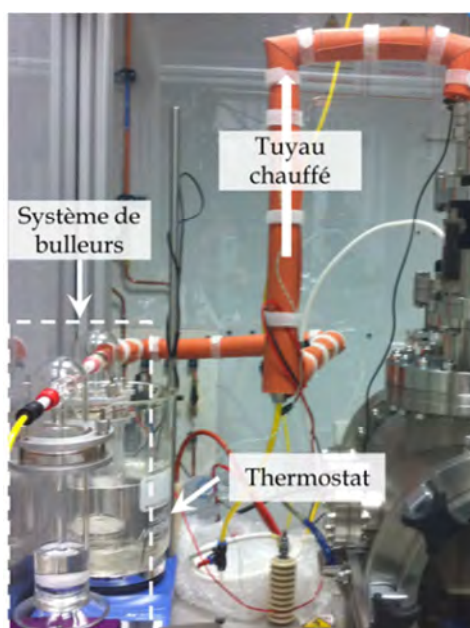


Figure 2-5. Système de bulleurs.

Le gaz porteur passe à travers le produit à injecter grâce à un tube terminé par un fritté qui plonge dans le précurseur, ainsi le gaz en sortie transporte une certaine quantité de précurseur en phase gazeuse qui dépend de la pression de vapeur saturante du liquide et donc de sa température. Le bulleur est ainsi maintenu à température constante (25°C) et les tuyaux de gaz en sortie de bulleur sont chauffés à 35°C afin d'éviter les phénomènes de condensation à l'intérieur des tuyaux.

La concentration en précurseur introduite dans la décharge a été déterminée à partir de la loi des gaz parfaits, comme explicitée dans l'équation (2.1) :

$$F_{\text{Précurseur}} = \frac{P_{\text{Précurseur}} \cdot Q_{\text{Bulleur}}}{R \cdot T} \quad (2.1)$$

$F_{\text{Précurseur}}$, débit molaire de précurseur ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $P_{\text{Précurseur}}$, pression de vapeur saturante du précurseur (Pa)
 Q_{Bulleur} , débit volumique de gaz dans le bulleur ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 R , constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$)
 T , température du système (K)

Avec, le débit molaire total de gaz (2.2) :

$$F_{\text{Gaz}} = \frac{Q_{\text{Gaz}}}{V_M} \quad (2.2)$$

F_{Gaz} , débit molaire total de gaz ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 Q_{Gaz} , débit volumique total de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 V_M , volume molaire du gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

En faisant le ratio du débit molaire de précurseur (2.1) avec le débit molaire total de gaz (2.2), nous obtenons les équations (2.3) et (2.4) qui permettent d'accéder à la concentration de précurseur dans le flux de gaz total (exprimée en ppm) :

$$[\text{Précurseur}] = \frac{F_{\text{Précurseur}}}{F_{\text{Gaz}}} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

$$[\text{Précurseur}] = \frac{P_{\text{Précurseur}} \cdot Q_{\text{Bulleur}} \cdot V_M}{R \cdot T \cdot Q_{\text{Gaz}}} \cdot 10^6 \quad (2.4)$$

$$\text{or, } V_M = \frac{R \cdot T}{P} \quad (2.5)$$

P , pression du système (Pa)

$$\text{d'où, } [\text{Précurseur}] = \frac{P_{\text{Précurseur}} \cdot Q_{\text{Bulleur}}}{P \cdot Q_{\text{Gaz}}} \cdot 10^6 \quad (2.6)$$

Nous déterminons ainsi la concentration de précurseur injectée dans la décharge en fonction des conditions opératoires grâce à l'équation (2.6). Le Tableau 2-1 résume les pressions de vapeur saturante des précurseurs qui seront utilisés dans la suite de nos travaux.

Tableau 2-1. Pressions de vapeur saturante des précurseurs utilisés dans ce manuscrit.

Précurseur	Température (°C)	Pression de vapeur saturante (Pa)
TEP	20	10
DEAP	21	10 (\pm 5)
HMDSO	20	4400

Dans le cas du précurseur DiÉthylAllylPhosphate (DEAP), nous n'avons pas pu trouver de valeurs de pression de vapeur saturante issues de la littérature. Afin d'en estimer la concentration injectée dans le réacteur, nous avons calculé empiriquement sa pression de vapeur saturante en mesurant la quantité de précurseur présente dans un récipient avant et après bullage, pour une durée et un débit connus.

1.1.2.3. Injection par Nébulisation-Vaporisation contrôlée

Un autre système a été utilisé lors de nos travaux pour l'injection de solution liquide : il s'agit d'un système de nébulisation-vaporisation. Ce dispositif sera utilisé pour l'injection d'une solution d'un mélange de deux précurseurs (HMDSO et TEP). Plusieurs raisons justifient ce changement du mode d'injection. L'utilisation d'un système à un seul bulleur n'est plus possible du fait des pressions de vapeur saturante très différentes entre HMDSO (4400 Pa à 20°C) et TEP (10 Pa à 20°C). L'utilisation de deux bulleurs en parallèle n'est également pas un choix judicieux puisque la différence de pression de vapeur saturante va engendrer des différences de flux utilisés très importantes ce qui n'est techniquement pas viable, en plus de limiter considérablement la gamme de mélanges. Ainsi, nous nous sommes tournés vers un système permettant le contrôle indépendant de la quantité envoyée des deux précurseurs dans la décharge pour une plus grande liberté de manœuvre.

Ce système, schématisé Figure 2-6, repose principalement sur une chambre de vaporisation, à l'intérieur de laquelle le liquide est nébulisé. Cette enceinte est chauffée à 100°C, ce qui permet aux gouttelettes d'être instantanément vaporisées. De plus, un flux de gaz de nature identique au gaz de décharge de 200 sccm est introduit simultanément aux gouttelettes pour avoir une dilution suffisante afin d'éviter un nouveau changement de phase et aussi un vecteur d'entraînement vers le réacteur. La vapeur de mélange des précurseurs va ensuite être envoyée vers le réacteur via un tuyau chauffé à 110°C.

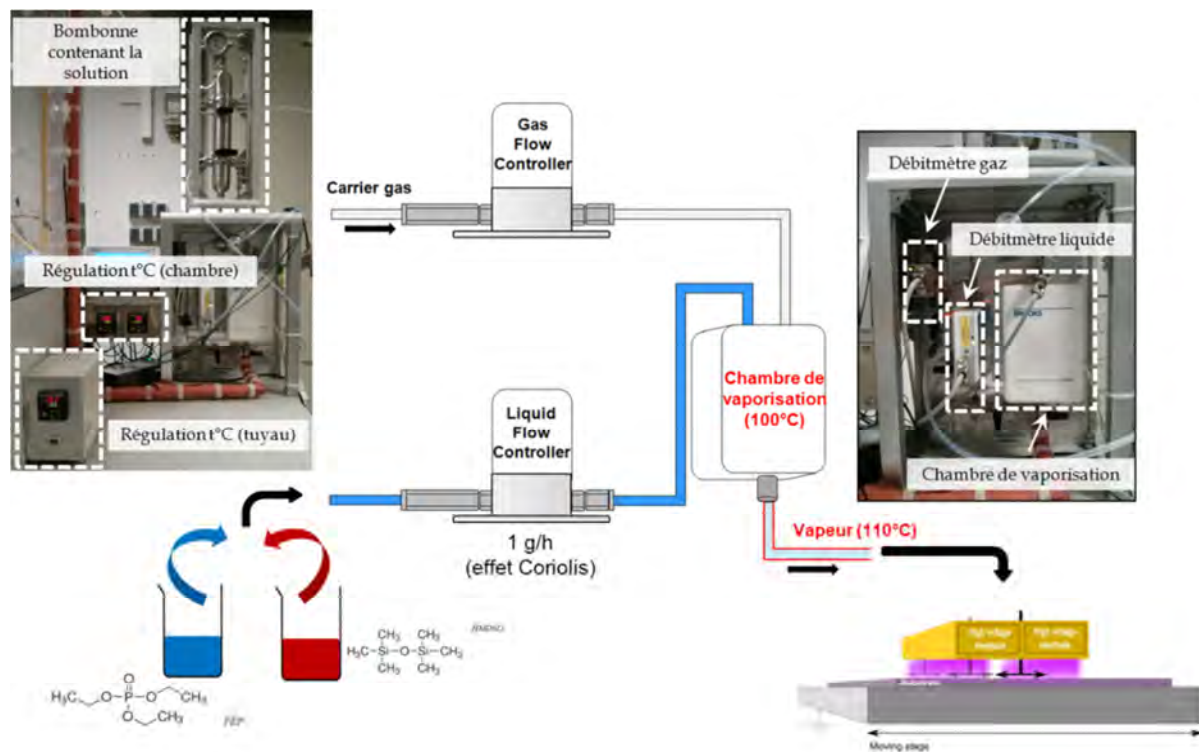


Figure 2-6. Système d'injection par nébulisation-vaporisation contrôlée.

Afin d'évaluer rapidement la solubilité de HMDSO et TEP, nous avons préparé différentes solutions HMDSO : TEP dans des ratios volumiques différents (1:1, 1:2, 2:1) que nous avons laissé au repos pendant une semaine, au terme de laquelle une seule phase persistait, et ce quelle que soit la solution.

En nous intéressant à la concentration de précurseurs introduits dans la décharge, nous savons que celle-ci peut être calculée à partir de l'équation (2.3) :

Avec,

$$F_{\text{Précurseur}} = \frac{\%_{\text{volumique}} \cdot Q_M}{M_{\text{Précurseur}}} \quad (2.7)$$

$F_{\text{Précurseur}}$, débit molaire de précurseur ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $\%_{\text{volumique}}$, concentration volumique de la solution en précurseur
 Q_M , débit massique du liquide ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$)
 $M_{\text{précurseur}}$, masse molaire moléculaire du précurseur

Et,

$$F_{\text{Gaz}} = \frac{Q_{\text{Gaz}} \cdot P}{R \cdot T} \quad (2.8)$$

F_{Gaz} , débit molaire total de gaz ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
 Q_{Gaz} , débit volumique total de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 P , pression du système (Pa)
 R , constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)
 T , température du système

Nous obtenons,

$$[\text{Précurseur}] = \frac{\%_{\text{volumique}} \cdot Q_M \cdot R \cdot T}{M_{\text{Précurseur}} \cdot Q_{\text{Gaz}} \cdot P} \cdot 10^6 \quad (2.9)$$

Nous pouvons ainsi calculer la concentration de chaque précurseur injectée dans la décharge grâce à l'équation (2.9).

1.1.3. Générateur haute tension

Le plasma est initié par un générateur haute tension Corona de la société SOFTAL electronic GmbH, générant un signal sinusoïdal de 10 kHz. Il est possible de moduler le signal électrique sinusoïdal délivré en lui imposant des temps d'arrêt (t_{OFF}) et des temps de marche (t_{ON}), sur des gammes allant de la μs à la ms.

1.2. Propriétés électriques de la décharge

Les analyses décrites dans cette partie sont largement inspirées des travaux réalisés lors de la thèse de R. Maurau¹, et vont permettre de vérifier le comportement électrique du dispositif expérimental ainsi que d'expliquer nos méthodes d'analyse des propriétés électriques de la décharge.

Les mesures électriques sont effectuées à l'aide d'un oscilloscope WaveSurfer 44 MXs-B (Teledyne LeCroy). Les mesures de tension aux bornes du générateur sont effectuées grâce à une sonde haute tension PPE 20 kV (bande passante 100 MHz) commercialisée par la même société.

Les variations de courant à travers le gap inter-électrode ainsi que la puissance dissipée dans la décharge sont des mesures procurant des informations intéressantes sur le plasma et qui sont faciles d'accès. Différents montages électriques sont réalisés en fonction des informations recherchées (Figure 2-7). Le diélectrique correspond à l'épaisseur de l'alumine autour des électrodes haute tension et se comporte électriquement comme un condensateur, noté C_d . L'espace inter-électrode peut-être représenté :

- par un condensateur (C_g). La décharge n'est pas amorcée et le gaz se comporte comme un condensateur.

- par un condensateur (C_g) associé à une résistance (R_{pl}) en parallèle. La décharge est amorcée et le gaz se comporte à la fois comme un condensateur (espèces

neutres du plasma ne conduisant pas l'électricité) mais aussi comme une résistance (particules chargées).

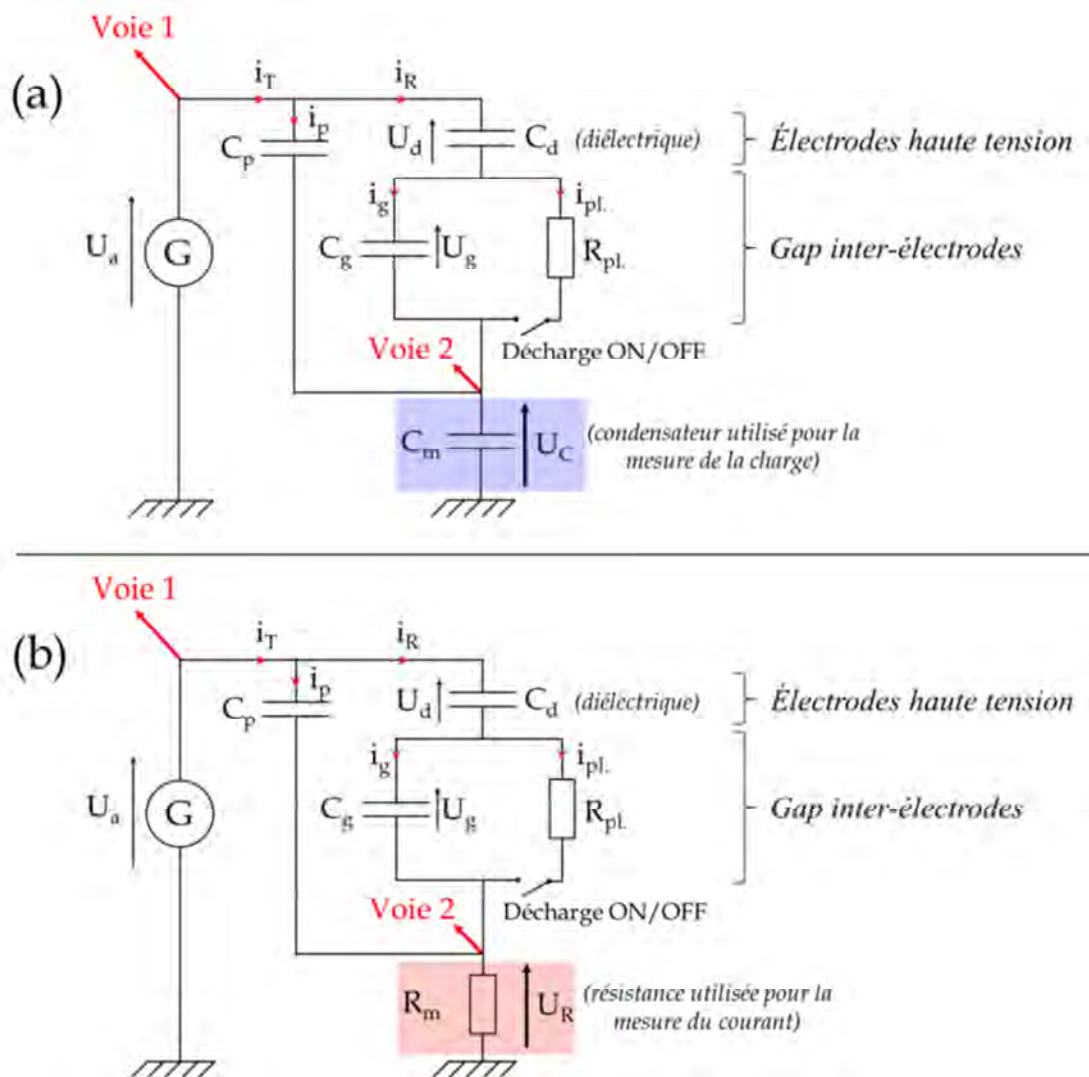


Figure 2-7. Circuit électrique équivalent du réacteur DBD (a) pour la mesure de la puissance dissipée dans la décharge et (b) pour mesurer le courant de décharge.

Afin de pouvoir mesurer la puissance dissipée dans la décharge et caractériser le courant de décharge, nous procédons selon deux manières qui vont être expliquées dans les parties suivantes.

Nous avons caractérisé notre décharge plasma à travers différentes mesures électriques. La tension et la fréquence appliquée sont des paramètres réglables du procédé. La mesure du courant traversant la décharge est nécessaire pour déterminer le régime de décharge. La charge déplacée est très utile puisqu'elle va permettre de déterminer la puissance dissipée dans la décharge.

Afin de suivre les différents paramètres électriques de la décharge, nous avons eu recours à l'utilisation d'un circuit équivalent.

1.2.1. Modélisation en l'absence de décharge

En l'absence de décharge, nous allons pouvoir estimer la capacité équivalente du réacteur (C_R). Celle-ci peut être calculée à partir de l'équation (2.10) :

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_g} \quad (2.10)$$

Chacune des capacités présentes dans le réacteur peut être calculée à partir de l'équation (2.11) selon les caractéristiques du diélectrique :

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{e} \quad (2.11)$$

ε_0 , permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$)
 ε_r , permittivité du matériau considéré
 S , surface considérée pour le condensateur (m^2)
 e , épaisseur du diélectrique (m)

Dans notre cas, les électrodes haute tension sont recouvertes d'un diélectrique d'alumine de 2 mm d'épaisseur. La surface totale des électrodes est égale à $S = 22.2 \text{ cm}^2$ et la permittivité de l'alumine est de 11. Nous pouvons en déduire la capacité du diélectrique d'alumine qui est d'environ 108 pF. Par ailleurs, une distance d sépare les électrodes haute tension et l'électrode reliée à la masse, le volume ainsi délimité étant celui du développement de la décharge. Sachant que la permittivité de l'azote est égale à 1, nous en déduisons la valeur de la capacité du gaz qui est égale à 19.6 pF dans le cas où la distance inter-électrode est de 1 mm. La capacité théorique du réacteur peut ainsi être calculée à partir de ces données.

Nous allons maintenant confronter ces valeurs théoriques à la capacité du réacteur déterminée expérimentalement afin de s'assurer du bon fonctionnement de notre dispositif de dépôt. Empiriquement, il est possible de déterminer la capacité du réacteur en traçant la charge transférée Q en fonction de la tension appliquée U_a , puisque ce tracé représente, en l'absence de décharge, une droite passant par l'origine et dont la pente vaut C_R . La réalisation de la mesure de Q en fonction de U_a s'effectue via l'introduction d'une capacité de mesure C_m , comme schématisé Figure 2-7a. En effet, sachant que la valeur de la charge Q est égale au produit de la capacité de mesure par la tension mesurée à ses bornes (équation (2.12)) :

$$Q = C_m \cdot U_m = C_R \cdot U_a \quad (2.12)$$

alors, la mesure de la tension U_m aux bornes d'une capacité connue C_m permet de déduire la valeur de Q . Cette valeur tracée en fonction de U_a (représenté Figure 2-8) nous permet donc de remonter jusqu'à la valeur de C_R (pente de la droite).

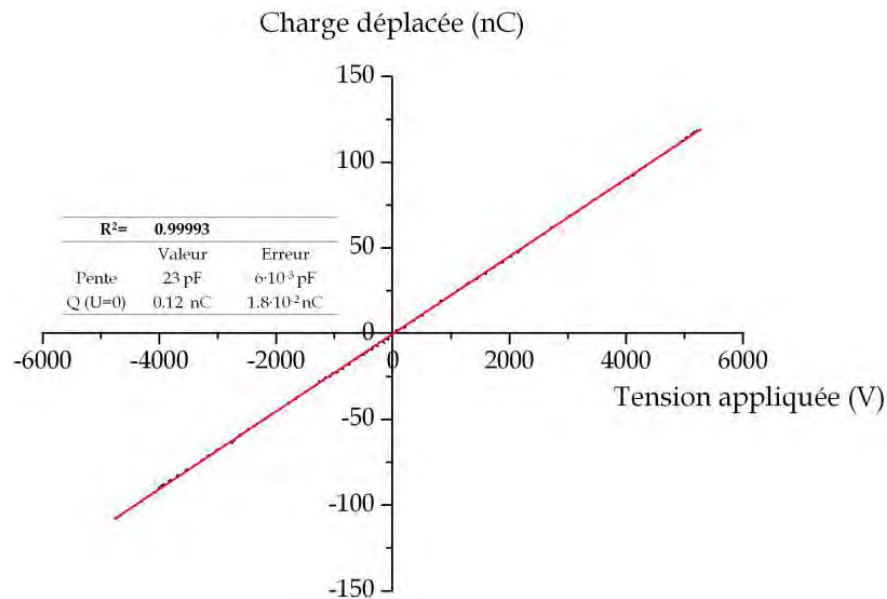


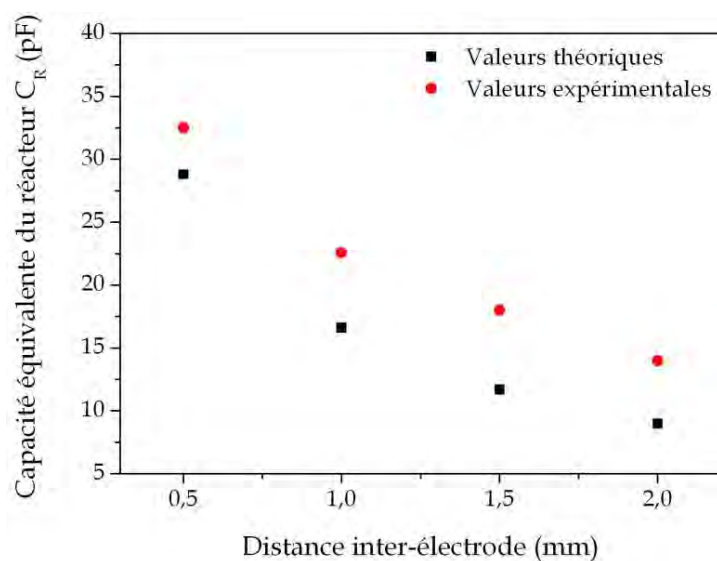
Figure 2-8. Exemple de la mesure de la charge en fonction de la tension appliquée pour une décharge azote non amorcée ($U_a = 5000 \text{ V}$; $\text{gap} = 1 \text{ mm}$).

Il est à noter que la capacité C_m introduit dans le circuit électrique intervient dans le circuit équivalent du réacteur selon l'équation (2.13) :

$$\frac{1}{C_{\text{équivalent}}} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_m} \quad (2.13)$$

Il faut donc prendre des précautions afin que C_m ne perturbe pas les propriétés du réacteur et ainsi que le terme $1/C_m$ soit négligeable devant les autres. La valeur de C_m doit donc être grande devant les autres, et nous avons donc utilisé un condensateur de 9.4 nF .

La capacité du réacteur a été estimée pour différentes valeurs de la distance inter-électrode et nous avons confronté les valeurs trouvées à celles obtenues théoriquement (Figure 2-9). Nous observons qu'il existe une différence significative entre les valeurs théoriques et expérimentales.



Distance inter-électrode (mm)	Capacité équivalente du réacteur C_R (pF)		Capacité parasite
	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales	Valeur (pF)
0,5	28,8	32,5	3,6
1	16,6	22,6	6,0
1,5	11,7	18,0	6,3
2	9,0	14,0	5,0
Moyenne			5,2

Figure 2-9. Valeurs théoriques et expérimentales de la capacité équivalente C_R en fonction de la distance inter-électrode. Le tableau présente les valeurs numériques associées au graphe.

L'écart est cependant relativement constant (5.2 ± 1.2 pF) selon les différentes mesures effectuées, et correspond vraisemblablement à la présence d'une capacité diélectrique parasite (C_p , représentée Figure 2-7) en parallèle avec le circuit électrique du réacteur. Cette différence a aussi été remarquée sur d'autres dispositifs du même genre¹ et pourrait être induite notamment par les câbles utilisés. Toutefois, il se pourrait également qu'à cette capacité parasite s'ajoute une erreur sur la détermination précise de la valeur de C_d (incertitudes liées à la permittivité exacte de l'alumine, son épaisseur, la surface de décharge...).

Cette étude nous a permis de mettre en avant qu'il existe une très faible capacité parasite au sein du circuit électrique équivalent de notre réacteur. Néanmoins, notre dispositif expérimental ne semble pas présenter de réels problèmes de fonctionnement et les méthodes de caractérisation électrique semblent être opérationnelles. De plus, nous avons pu schématiser rigoureusement le circuit électrique équivalent de notre réacteur et nous en avons déterminé les différentes valeurs.

1.2.2. Modélisation lorsque la décharge est amorcée

Lorsqu'une décharge est amorcée, le gaz devient alors partiellement conducteur, ce qui est symbolisé Figure 2-7 par une résistance R_{pl} en parallèle à la capacité C_g . À noter que la conductivité peut évoluer en fonction des caractéristiques de la décharge

(densité des électrons, température électronique). La mesure des variations de courant à travers le gap inter-électrode est facilement accessible en utilisant le dispositif illustré Figure 2-7b, ce qui permet une bonne compréhension des propriétés de la décharge. La technique de mesure du courant de décharge consiste à introduire une résistance (ici, $R_m = 22 \, \Omega$) en série avec les électrodes, plus précisément entre le porte substrat et la masse (Figure 2-7b). L'intensité du courant étant la même en tout point du circuit en série, la mesure de la tension U_R aux bornes de la résistance R_m permet de remonter au courant de décharge d'après la loi d'Ohm (*i.e.* $U = R \times I$). Nous avons voulu nous assurer de la justesse de notre technique de mesure et aussi vérifier que notre dispositif expérimental ne présentait pas de perturbations significatives (*e.g.* arcs électriques parasites...).

Nous avons donc décidé, à partir du circuit électrique, de tracer le courant généré par la décharge ainsi que la tension aux bornes du gaz, ce qui permettra le contrôle du comportement électrique du réacteur, lorsqu'une décharge est amorcée.

Nous pouvons exprimer la tension appliquée en fonction de la tension aux bornes du diélectrique et du gaz (équation (2.14)) :

$$U_a = U_d + U_g \quad (2.14)$$

L'équation (2.14) peut être développée en tenant compte des courants traversant chaque partie du circuit, ce qui conduit à exprimer U_d et U_g par les équations (2.15) et (2.16) :

$$U_d = \frac{Q}{C_d} = \frac{\int (i_T - i_p) dt}{C_d} \quad (2.15)$$

$$U_g = \frac{Q}{C_g} = \frac{\int (i_T - i_p - i_{pl}) dt}{C_g} \quad (2.16)$$

Nous pouvons donc réécrire l'équation (2.14) à partir de (2.15) et (2.16), ce qui donne, après dérivation, la relation (2.17) :

$$\frac{dU_a}{dt} = \frac{(i_T - i_p)}{C_d} + \frac{(i_T - i_p - i_{pl.})}{C_g} \quad (2.17)$$

$$\frac{dU_a}{dt} = i_T \left(\frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_g} \right) - i_p \left(\frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_g} \right) - i_{pl.} \left(\frac{1}{C_g} \right)$$

en utilisant l'équation (2.10), nous obtenons :

$$\frac{dU_a}{dt} = \frac{i_T}{C_R} - \frac{i_p}{C_R} - \frac{i_{pl.}}{C_g}$$

nous pouvons ainsi exprimer le courant total :

$$i_T = (C_R + C_p) \frac{dU_a}{dt} + \left(\frac{C_d}{C_d + C_g} \right) i_{pl.} \quad (2.18)$$

Le premier terme correspond à l'expression du courant capacitif, alors que le second représente le courant de décharge. Nous pouvons ainsi exprimer ce dernier à partir de l'équation (2.19) :

$$i_{pl.} = \left(\frac{C_d + C_g}{C_d} \right) \times \left[i_T - (C_R + C_p) \frac{dU_a}{dt} \right] \quad (2.19)$$

Nous avons ainsi calculé le courant de décharge $i_{pl.}$ qui traverse réellement le gaz. En complément, nous pouvons aussi déterminer l'équation permettant d'exprimer la tension réelle aux bornes du gaz, notée U_g . D'après l'équation (2.14), nous avons :

$$\begin{aligned} U_g &= U_a - U_d \\ \text{avec, } U_d &= \frac{1}{C_d} \int i_R dt \\ U_d &= \frac{1}{C_d} \left(\int i_T dt - \int i_p dt \right) \\ \text{d'où, } U_g &= U_a - \left(\frac{1}{C_d + C_g} \int i_{pl.} dt + \frac{C_g}{C_d + C_g} U_a \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

À noter qu'en toute rigueur, U_g n'est calculable que si le courant est parfaitement homogène, ce qui n'est pas le cas pour une décharge filamentaire. Les résultats représenteront donc une approximation.

Nous sommes ainsi en mesure de tracer le courant plasma ($i_{pl.}$) ainsi que la tension aux bornes du gaz (U_g) à une approximation près, à partir des mesures électriques de notre dispositif. Nous avons d'abord tracé ces données lors d'une décharge non amorcée (Figure 2-10).

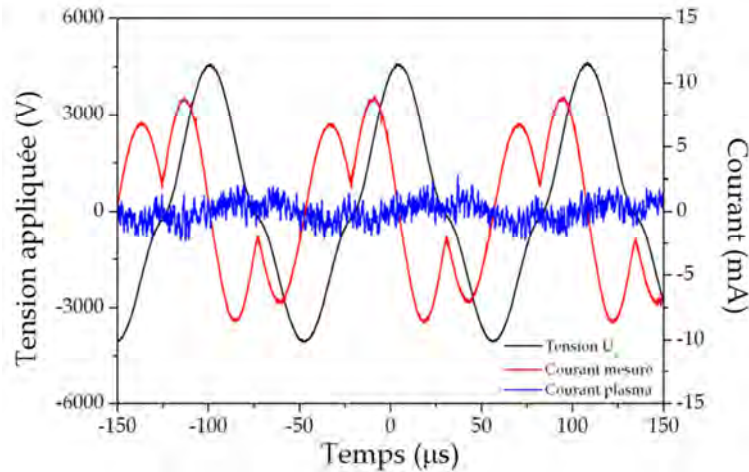


Figure 2-10. Aspect de la tension aux bornes du gaz et de la mesure du courant de décharge, respectivement à partir des équations (2.19) et (2.20).

($U_a = 5 \text{ kV}$; $f = 10 \text{ kHz}$; $d = 1 \text{ mm}$; décharge non amorcée).

Nous pouvons ainsi clairement différencier la mesure du courant, qui représente un courant purement capacitif, avec la représentation du courant plasma i_{pl} , qui est quasi nulle du fait de la décharge non amorcée. Si nous augmentons la tension jusqu'à sa valeur critique de claquage, une décharge s'amorce et différents comportements peuvent être soulignés et sont représentés Figure 2-11. L'observation du courant permet de détecter la signature d'une décharge filamentaire.

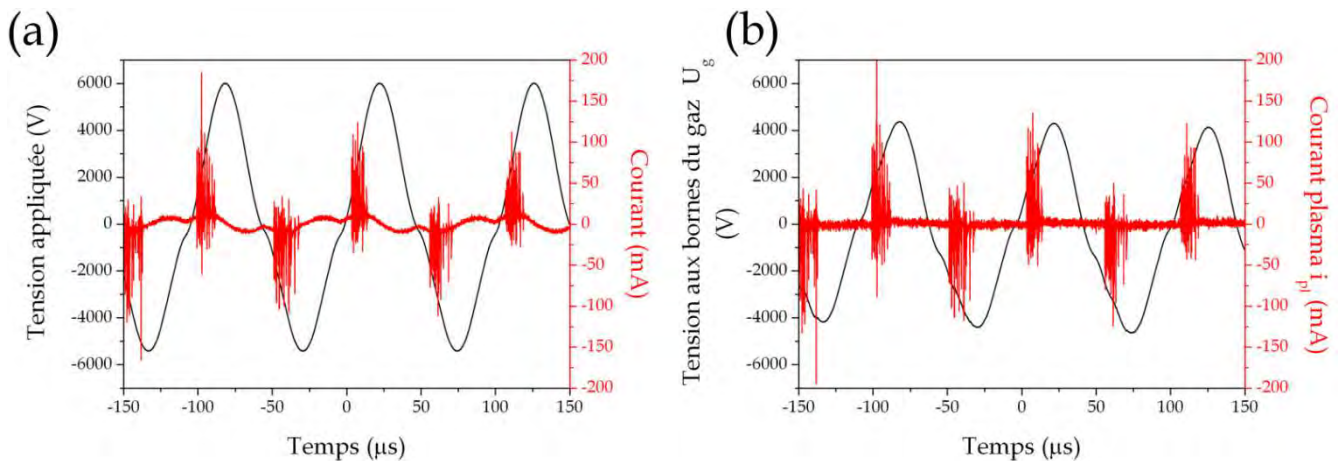


Figure 2-11. (a) Tension appliquée et courant mesuré. (b) Tension aux bornes du gaz et courant de décharge.

La première différence remarquable vient de la différence d'amplitude de la tension, puisque la tension appliquée est de 12 kV (crête à crête, Figure 2-11a) alors que la tension aux bornes du gaz n'est que de 8.5 kV (crête à crête, Figure 2-11b) du fait du diélectrique. Par ailleurs, nous pouvons aussi observer qu'il existe un déphasage entre i_{pl} et U_g en comparaison à $i_{mesuré}$ et $U_{appliquée}$. En effet, en observant la Figure 2-

11b nous voyons que le décharge s’amorce à partir d’environ 2000 V, tandis qu’en regardant la Figure 2-11a nous nous apercevons que la décharge s’amorce plus tôt, à environ 1000 V. Cette différence vient du fait que dans le cas de la Figure 2-11a, nous observons ce qui se passe en tenant compte de la capacité du diélectrique (C_d) et dans ce cas, la décharge s’amorce plut tôt car il reste des charges sur le diélectrique qui ne se sont pas dissipées. Toutefois, nous n’observons aucune caractéristique électrique qui indiquerait des perturbations dans notre dispositif. Nous avons ainsi pu montrer clairement que le dispositif expérimental, et les méthodes de caractérisation électrique associées, fonctionnent correctement et sont opérationnels pour les études que nous allons mener.

1.2.3. Puissance dissipée dans la décharge

Le calcul de la puissance dissipée dans la décharge est une information très importante et dont nous nous servirons par la suite tout au long du manuscrit pour comparer les différentes conditions opératoires. Afin de mesurer la puissance dissipée, nous allons utiliser la méthode de Manley² qui consiste à tracer la charge transférée (déduite de la mesure de U_c , Figure 2-7a) en fonction de la tension appliquée. Nous pouvons déterminer la charge $q_m(t)$ accumulée par le condensateur C_m en mesurant la tension $U_m(t)$ à ses bornes d’après l’équation (2.12). En traçant la charge en fonction de la tension appliquée, nous obtenons une courbe, appelée diagramme de Lissajous (Figure 2-12), à partir de laquelle nous allons pouvoir calculer la puissance dissipée dans la décharge.

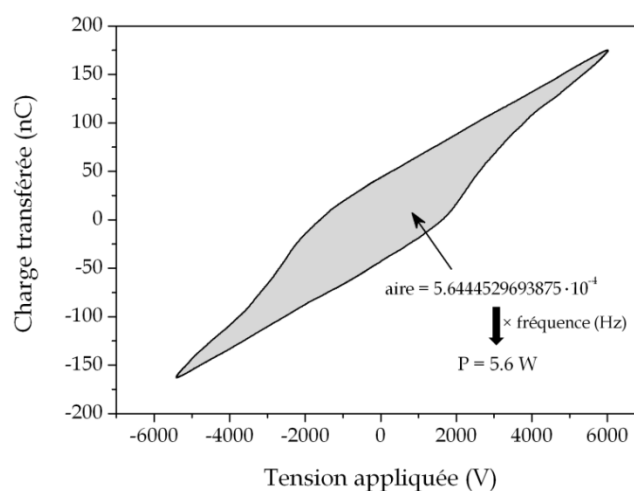


Figure 2-12. Exemple de courbe de Lissajous obtenue dans le cas d’une décharge d’azote pur à 10 kHz sous une tension de 5 kV et détermination de son aire (tracé sur une période) pour le calcul de la puissance dissipée.

L'aire de ce diagramme représente l'énergie dissipée dans la décharge (E) sur une période. La puissance dissipée peut alors s'exprimer suivant la relation :

$$\bar{P} = \frac{E}{N} \cdot f \quad (2.21)$$

\bar{P} , puissance dissipée dans la décharge sur N cycles (W)
 E , énergie dissipée pour N périodes (J) et correspond à l'aire du diagramme de Lissajous
 N , nombre de période ou cycle
 f , fréquence du signal haute tension appliquée (Hz)

Dans notre exemple, l'énergie dissipée dans la décharge sur une période est égale à $5.64 \cdot 10^{-4}$ J pour une fréquence de 10 kHz, ce qui correspond à une puissance dissipée de 5.6 W. Afin d'être plus rigoureux et pertinent, nous pouvons rapporter cette valeur de puissance à la surface de la décharge, ce qui nous permet de déduire la densité de puissance qui est égale dans ce cas-ci à $0.25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.3. Propriétés optiques de la décharge

Les espèces produites dans la décharge peuvent être détectées soit par mesure d'émission optique (cas des espèces dont le temps de vie radiatif est court), soit par mesure d'absorption optique (espèces stables et certains métastables). Dans notre cas, nous n'étudierons que les propriétés d'émission optique de la décharge.

Le spectromètre d'émission optique que nous utilisons est un ARC SpectraPro-2500i équipé d'un détecteur CCD, fabriqué par Princeton Instrument. Il possède trois différents réseaux. Le premier de 300 traits/mm (blasé à 300 nm), le deuxième de 1200 traits/mm (blasé à 500 nm) et le troisième de 1800 traits/mm (blasé à 300 nm). Nous utiliserons le réseau de 1200 traits/mm pour balayer un large spectre en longueur d'onde (200-900 nm) et le réseau de 1800 traits/mm pour se focaliser sur la gamme 330-390 nm qui nous intéressera pour étudier l'évolution de l'émission des espèces N_2 SPS ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$, $\Delta v = -2$) et du système violet de CN ($\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma$, $\Delta v = 0$). Le schéma du dispositif pour les mesures d'émission optique est présenté sur la Figure 2-13 et consiste en un module pouvant être adapté sur l'enceinte du réacteur et permettant de connecter la fibre optique. Le module peut se déplacer selon les axes x et y afin de se positionner convenablement en face de la zone de décharge.

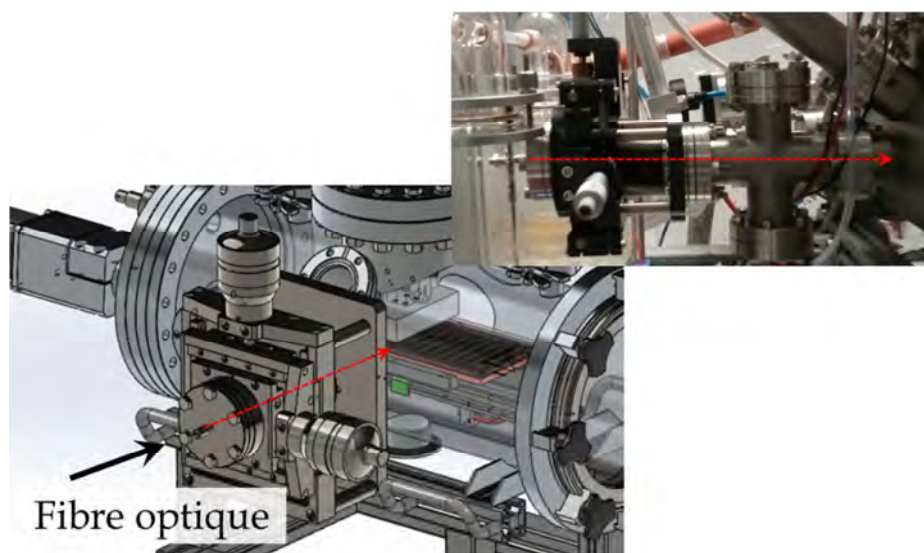


Figure 2-13. Schéma du dispositif pour la mesure d'émission optique.

Nous présentons le spectre d'émission optique enregistré pour une décharge à barrière diélectrique dans l'azote en régime filamentaire (Figure 2-14).

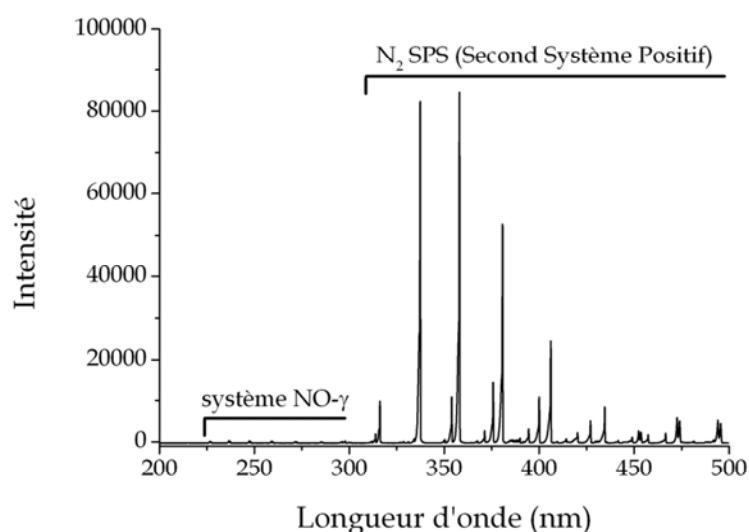


Figure 2-14. Spectre d'émission optique d'une FDBD dans l'azote ($U_a = 5$ kV) et identification des principales espèces émettrices du spectre.

La mesure de l'émission des espèces excitées permet dans un premier temps d'identifier les transitions radiatives ayant lieu dans la décharge.

Pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, nous détectons en faible intensité les émissions du système NO- γ ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$), provenant du transfert d'excitation des métastables $N_2(A)$ aux molécules NO, ce qui indique la présence d'oxygène et de

métastables de l'azote dans la décharge. Le système NO- γ indique une légère contamination en oxygène pouvant provenir de l'alumine, d'une contamination externe ou du fait d'impuretés (ordre de la ppm) dans la bouteille d'azote. Nous distinguons également les transitions du second système positif de l'azote (*i.e.* transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) qui dominent le spectre d'émission optique sur la gamme de longueur d'onde 200-500 nm. Sur la plage spectrale du deuxième système positif de l'azote, des molécules associées à CN (383-389 nm) peuvent être identifiées et seront intéressantes à étudier dans le cas d'introduction de précurseur dans la décharge.

2. Matériaux

2.1. Substrats

2.1.1. Wafer de silicium

Les wafers de silicium utilisées ont été fournis par Siltronic. Ce sont des wafers de silicium intrinsèques (orientation [100]) de 4 pouces, d'une épaisseur de 275 μm , possédant leurs deux faces polies. Ces caractéristiques permettent au wafer de silicium de ne pas absorber dans les longueurs d'onde de l'infrarouge.

2.1.2. Papier aluminium

Les feuilles d'aluminium ont été fournies par Eurofoil-Luxembourg et possède une épaisseur de 200 μm . Nous utilisons l'aluminium uniquement dans le cas des analyses FT-IR avec le module ATR afin de pouvoir identifier les groupements fonctionnels dans la gamme 4000-1300 cm^{-1} .

2.1.3. Feuille de polymères

Les feuilles de polycarbonate et de polyamide-6 ont été fournies par GoodFellow et leur épaisseur est de 0.5 mm.

2.2. Précurseur

Les précurseurs sont fournis par Sigma-Aldrich et ils sont utilisés sans purification supplémentaire. Le TriÉthylPhosphate possède une pureté \geq à 99.8%. Le

DiÉthylAllylPhosphate est pur à 98% tandis que l'HexaMéthylDiSiloxane est annoncé avec une pureté \geq à 98.5%.

2.3. Gaz

Les gaz utilisés (N_2 , Ar, O_2) proviennent de la société Air Liquide et sont certifiés d'une pureté de 99.999%.

3. Méthodes d'analyse

Cette section va permettre de définir les conditions spécifiques et les protocoles qui ont été utilisés afin de nous permettre de caractériser au mieux nos échantillons. Nous ne développerons donc pas la partie théorique inhérente à chaque technique d'analyse.

3.1. Mesure de la vitesse de dépôt

La connaissance de la vitesse de dépôt est très importante dans le domaine de la CVD puisqu'elle permet d'une part d'en déduire des cinétiques de croissance, et d'autre part de connaître l'efficacité à déposer un revêtement rapidement. Ces données peuvent s'obtenir en mesurant soit l'épaisseur du dépôt, soit la masse déposée. La connaissance des deux valeurs permettant par ailleurs d'accéder à la valeur associée à la densité du dépôt. À noter que la mesure d'épaisseur par coupe transverse observée au MEB n'a pas été concluante et n'est plus évoquée par la suite.

3.1.1. Profilométrie

Les mesures d'épaisseur par profilométrie ont été réalisées par un profilomètre P-17 de chez KLA Tencor. Ces mesures ont été effectuées pour estimer l'épaisseur des co-dépôts.

3.1.2. Ellipsométrie

La mesure de l'épaisseur de nos films a également été réalisée par ellipsométrie spectroscopique sur des substrats de silicium recouvert par notre dépôt. Nous avons utilisé un ellipsomètre du constructeur Horiba Scientifique AutoSE à un angle

d'incidence de 70° sur une gamme spectrale de 440 à 1000 nm. Pour déterminer les grandeurs physiques de ces mesures (épaisseur, porosité, indice de réfraction...), il est nécessaire d'utiliser un modèle spectroscopique qui se rapproche de la structure du film. Dans notre cas, une loi de dispersion avec un modèle simple oscillateur a été appliquée. Le modèle ellipsométrique suppose que les échantillons sont constitués de deux couches sur un substrat de silicium semi-infini. La couche recouvrant le substrat est une couche de 2 nm d'épaisseur de silice (couche d'oxyde natif), elle-même recouverte par le film mince plasma. Les couches polymères plasma sont considérées comme homogènes, isotropes, non poreux et leur rugosité négligeable (*i.e.* n'intervenant pas dans la réponse optique).

3.1.3. Mesure de la masse déposée

Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une microbalance ME-36S de chez Sartorius (précision d'affichage jusqu'à 0.001 mg). Les mesures de masse ont été effectuées systématiquement trois fois pour chaque échantillon, avant et après chaque dépôt, afin de suivre la vitesse de dépôt en masse.

3.2. Analyses morphologiques

3.2.1. Microscopie optique

Les observations effectuées par microscopie optique ont été réalisées sur un modèle BX51-P de chez Olympus. Les images ont pu être prises grâce à une caméra adaptée sur le microscope (modèle SC30 du même constructeur).

3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses de la morphologie des revêtements sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un instrument SU70 HRSEM de marque Hitachi. Au préalable, les échantillons ont tous été métallisés à partir de Platine par pulvérisation cathodique grâce à un appareillage BAL-TEC MED020. Cette métallisation assure une bonne conductivité de l'échantillon, permet d'écouler le flux d'électrons émis et minimise ainsi les phénomènes de charge induisant des déplacements d'images.

3.3. Analyses chimiques des revêtements

3.3.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

Les analyses EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*) sont réalisées sur un instrument Xmax 20 mm² conçu par Oxford Instrument et connecté au MEB Hitachi décrit plus tôt. Les données sont traitées avec le logiciel INCA Energy.

3.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) sont réalisées sur l'instrument AXIS Ultra DLD de Kratos, équipé d'un analyseur d'énergie hémisphérique et doté d'une source de rayons X monochromatique (Al K_α $h\nu=1486.6$ eV) opérant à 150 W. La surface d'analyse est de $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ et aucune étape préalable de pulvérisation n'est réalisée pour nettoyer la surface. L'acquisition des spectres haute résolution est réalisée avec une énergie de passage (*pass energy*) de 40 eV tandis que les spectres globaux XPS sont effectués à une énergie de passage de 160 eV. Les spectres XPS sont retraités par le logiciel CasaXPS®. Tous les spectres sont calibrés en utilisant le pic du carbone 1s aliphatique.

Nous avons été confrontés lors de l'analyse d'un film (*i.e.* ppDEAP avec un DC = 3%, Chapitre 4) à modifier notre substrat classiquement utilisé (*i.e.* wafer de silicium). En effet, ce dépôt spécifique présente à la fois une phase organique mais également une phase inorganique, ce qui engendre différents effets de chargement pour chaque phase lors de la mesure. Ce phénomène induit des déplacements en énergie des pics différents, qui se traduit par l'élargissement des spectres et donc une désomation des pics erronée. Afin de pallier ce problème, nous avons utilisé un substrat isolant (polycarbonate), ce qui a pour effet de réduire la vitesse d'évacuation des charges à la surface, et donc de charger uniformément le film et ainsi permettre un déplacement en énergie identique pour tous les pics.

3.3.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les analyses infrarouge (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) ont été réalisées sur un spectromètre Hyperion 2000 de chez Bruker™ avec un détecteur MCT refroidi par azote liquide. Le mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*) utilisé est équipé d'un module constitué d'un cristal en Germanium. Il a été utilisé pour couvrir

la zone 4000-550 cm^{-1} . Le mode Transmission est utilisé sur la gamme de nombre d'onde 1300-700 cm^{-1} sur des wafers de silicium. Les spectres sont acquis en moyennant 500 scans avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et traités par le logiciel Opus 6.5. Les spectres obtenus en transmission ont été lissés sur Origin 9.0® par un filtre Savitzky-Golay en considérant 20 points pour chaque point individuel.

3.3.3.1. Suivi de la stabilité hydrolytique des films

La stabilité à l'hydrolyse des films est suivie chimiquement par FT-IR. En considérant que ce sont les liaisons P-O-P ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) qui s'hydrolysent pour former des liaisons P-OH ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$), nous avons effectué le suivi cinétique de l'hydrolyse de nos dépôts en suivant le ratio de leurs aires respectives en fonction du temps. La position exacte de la bande d'absorption, ainsi que sa largeur à mi-hauteur pouvant varier légèrement selon les échantillons, nous avons préféré intégrer manuellement chaque bande afin de s'assurer de la prise en compte correcte de leur aire respective (Figure 2-15). Nous avons procédé systématiquement à trois mesures d'intégration pour chaque bande afin de prendre en compte l'écart-type dû à l'opération manuelle.

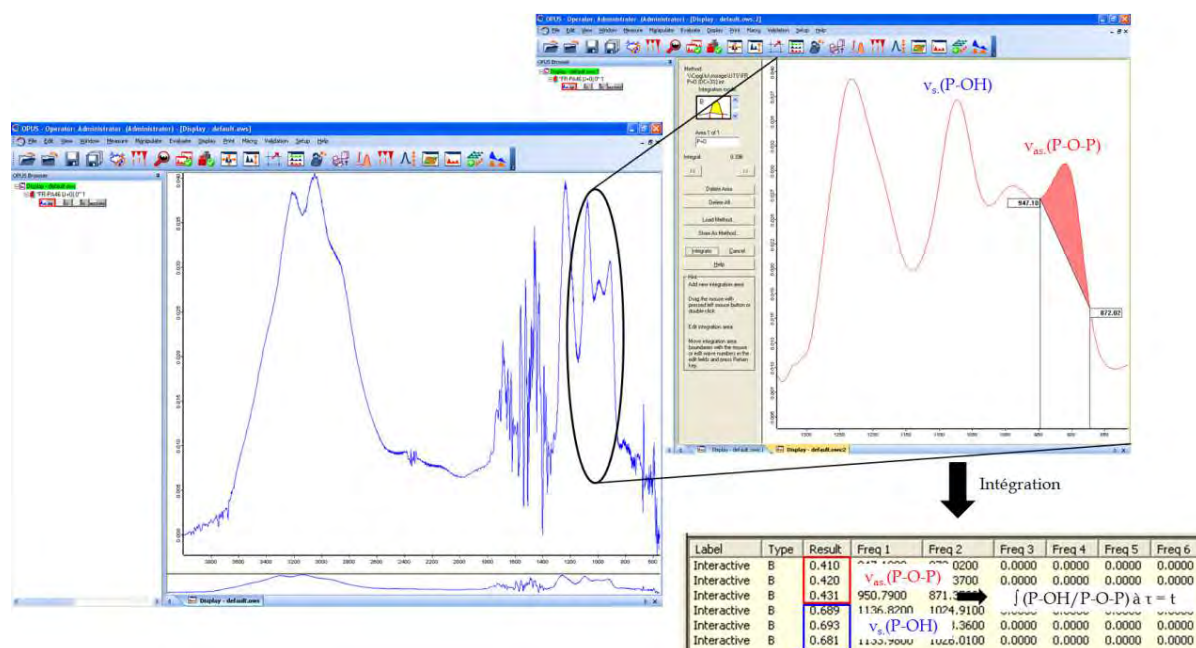


Figure 2-15. Méthode d'intégration des pics $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ et $\nu_s(\text{P-OH})$ à partir du spectre FT-IR.

Le même principe d'intégration est appliqué pour les bandes des phosphonyles, à savoir : $\text{P=O}_{\text{associé}}$ (1250-1150 cm^{-1}) et $\text{P=O}_{\text{non associé}}$ (1300-1190 cm^{-1}).

3.3.3.2. Cartographie FT-IR

Les cartographies chimiques réalisées par FT-IR ont été effectuées sur des wafers de silicium en programmant le logiciel Opus 6.5, chaque point correspondant à un spectre issu de la moyenne de 32 spectres avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Dans notre cas, la résolution latérale de nos cartographies est de 500 µm. La cartographie chimique nous a permis de suivre l'évolution spatiale de la quantité de polyphosphates présents dans nos films, en mesurant l'aire de la bande attribuée à l'élongation asymétrique de P-O-P, normalisée à l'aire de la bande P=O afin de s'affranchir de l'épaisseur des dépôts. Étant donné que les bandes de vibration ont tendance à se décaler en fonction de la nature chimique du dépôt, nous avons choisi différentes gammes d'intégration pour le pic de P=O selon les dépôts analysés. Ainsi, dans le cas d'un dépôt ppDEAP réalisé pour un rapport cyclique (DC) de 3%, le pic assigné à P=O est intégré sur la gamme 1280-1230 cm⁻¹, tandis que dans le cas où le DC = 100%, la vibration P=O est intégrée sur la plage 1300-1150 cm⁻¹.

3.3.4. Spectrométrie de masse

3.3.4.1. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Les analyses par ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) ont été réalisées à l'aide d'un TOF.SIMS⁵ (ION-TOF GmbH, Allemagne) équipé d'une source d'ions primaires LMIG (*Liquid Metal Ion Gun*), ou source à pointe liquide, capable de délivrer des agrégats d'ions bismuth. Les agrégats Bi₃⁺ (soumis à une haute tension de 25 kV) sont utilisés comme source d'ions primaires avec une dose maintenue constante à 1·10¹¹ ions/cm² afin d'assurer les conditions statiques. Toutes les expériences sont effectuées en bombardant le faisceau d'ions primaires sur une surface de 500 × 500 µm² dans le mode « high current bunched mode » (courant moyen de 0.35 pA) afin de bénéficier de la meilleure résolution possible ($R = \frac{m}{\Delta m} > 5000$ à $m/z = 100$). Une calibration interne des spectres en ions positifs et négatifs a été réalisée en utilisant respectivement, des petits fragments hydrocarburés et des agrégats de carbone. La déviation en masse des assignements proposés ne dépasse pas 50 ppm. Nous tenons à préciser que le flux d'électrons habituellement utilisé pour la compensation de charge n'est pas réalisé dans le cas des films polymères

plasma ppDEAP obtenus dans une décharge d'argon, puisque celui-ci détruit la couche et réduit considérablement les informations chimiques.

L'analyse multivariable des spectres ToF-SIMS a été effectuée par la méthode d'analyse en composantes principales (ACP) en utilisant Multibase (Numericaldynamics) qui est un complément d'Excel 2010. Avant l'analyse multivariable, chaque spectre est normalisé au nombre total de coups ioniques. Les limites d'intégration de chaque pic ont été vérifiées afin de s'assurer que les aires des pics prises en compte ont été correctement mesurées pour tous les spectres.

3.3.4.2. Spectromètre de masse LTQ-Orbitrap Elite™

L'analyseur utilisé est un instrument hybride associant une trappe d'ions linéaire et un analyseur Orbitrap (Thermo Fischer Scientific GmbH, Brême, Allemagne).

Différentes sources d'ions peuvent être installées et ont été testées :

- ESI (*Electrospray Ionisation*)

La possibilité d'analyser des polyphosphates inorganiques par ESI a déjà été exposée dans la littérature³. Pour mettre au point cette méthode d'analyse dans notre laboratoire, nous avons dans un premier temps utilisé différents phosphates comme référence (monophosphate, diphosphate, hexaphosphate). Nous avons préparé des solutions à des concentrations de 5 µg/mL. Le résultat des analyses indique qu'il est possible d'observer des molécules allant des monophosphates aux polyphosphates. Toutefois, une fragmentation en source des ions limite la pertinence des pics de basses masses. Cette méthode a donc vite été abandonnée pour l'analyse de polyphosphates.

- MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation*)

Nous avons eu la possibilité d'utiliser une autre source d'ionisation adaptable au spectromètre de masse LTQ-Orbitrap. La source MALDI utilisée (AP-MALDI, MassTech™, Columbia, Maryland, USA) a la particularité de fonctionner à la pression atmosphérique. Elle est équipée d'un laser Nd:YAG triplé ($\lambda = 355$ nm) opérant à une fréquence de répétition de 200 Hz. Il est à noter que l'analyse sans matrice (LDI) n'a pas donné de résultats intéressants dans le cas des échantillons testés, ce qui nous a menés à l'utilisation d'une matrice (MALDI) pour favoriser

l'ionisation des espèces. Nous effectuons une soustraction du spectre de la matrice seule au spectre d'analyse de l'échantillon.

Le choix de la matrice est une étape cruciale pour observer une bonne ionisation/désorption du composé à analyser. En effet, la matrice doit être soluble dans le solvant utilisé pour l'analyte, elle doit absorber à la longueur d'onde du laser (son coefficient d'extinction molaire doit y être maximal), elle doit avoir une durée de vie dans la phase gazeuse suffisamment longue pour permettre l'enregistrement d'un spectre et elle doit avoir une bonne affinité avec les molécules à analyser. Nous avons donc dans un premier temps effectué un travail d'optimisation de la matrice. Pour ce faire, nous utilisons le polyDEAP (synthétisé par voie radicalaire) afin de trouver la matrice optimale aux composés organophosphorés. La Figure 2-16 présente les spectres de masse de l'analyse du polyDEAP selon différentes matrices utilisées.

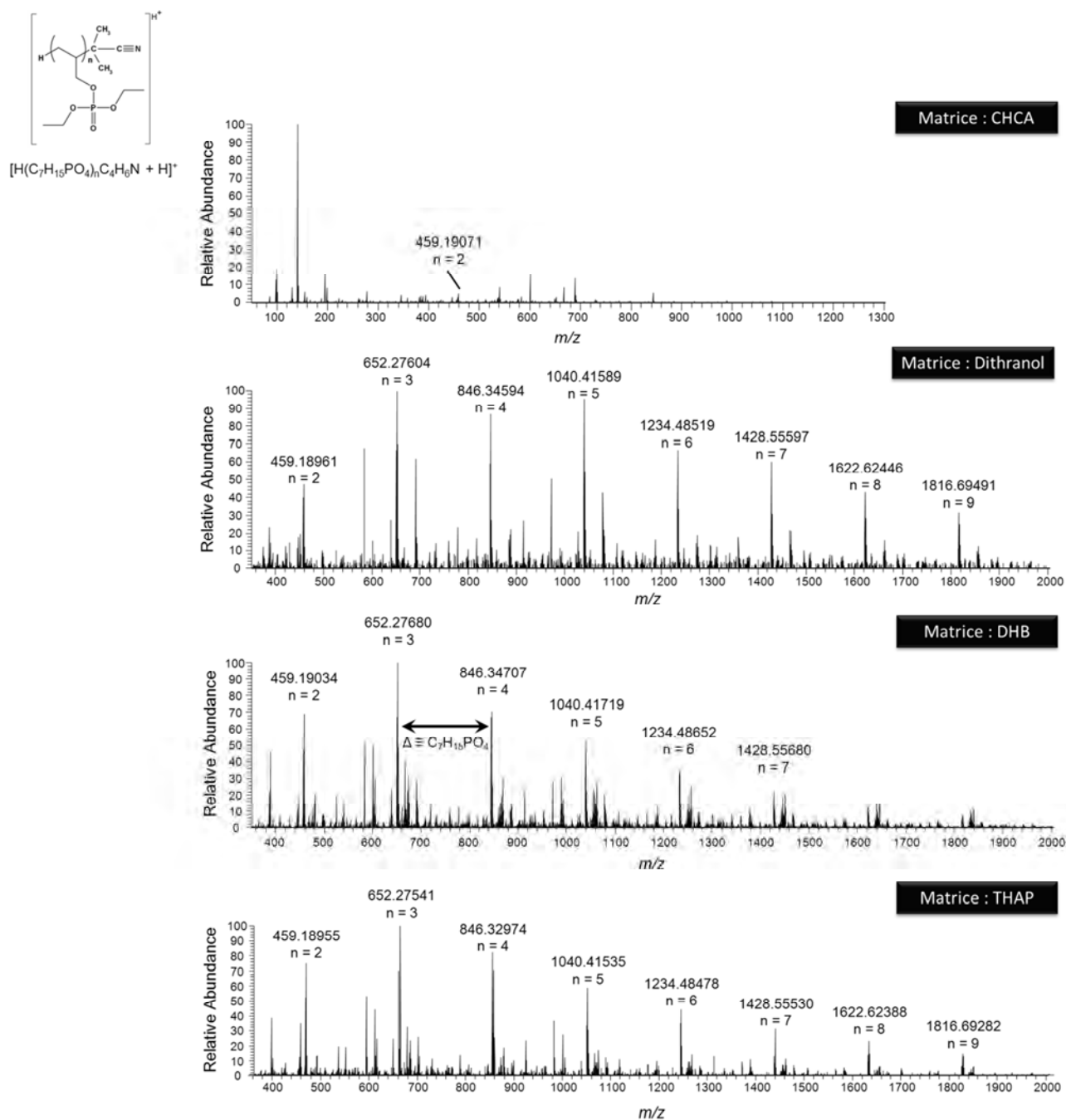


Figure 2-16. Spectres de masse AP-MALDI-Orbitrap du polyDEAP préparés avec différentes matrices.

Les résultats indiquent clairement que la matrice qui semble la plus efficace est la matrice de THAP. Il est encore possible d'améliorer le rapport signal sur bruit en forçant un peu plus l'ionisation du polyDEAP grâce à l'utilisation d'un sel de cationisation (Figure 2-17).

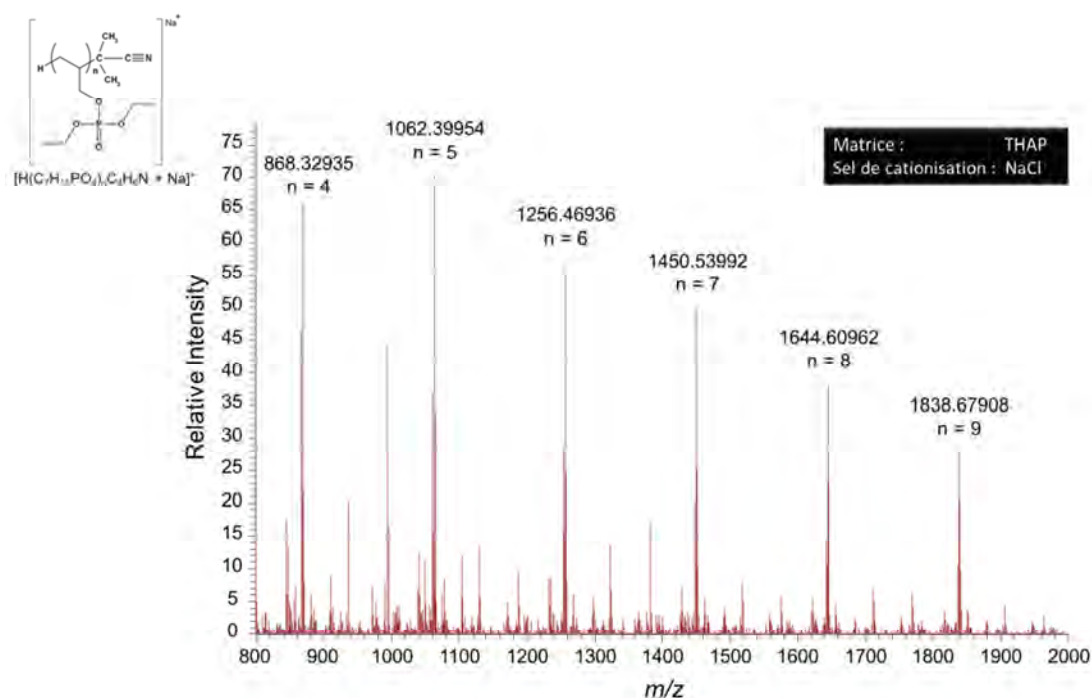


Figure 2-17. Spectres de masse AP-MALDI-Orbitrap du polyDEAP en utilisant une matrice THAP et un agent de cationisation NaCl sur la gamme $m/z = 800-2000$.

Il sera ainsi envisageable d'améliorer la détection de molécules d'organophosphates dans le cas où il y aurait trop de bruit de fond.

- DART (*Direct Analysis in Real Time*)

Cette source d'ionisation fonctionne par l'interaction entre les métastables d'un plasma (He ou N₂) qui viennent réagir avec l'échantillon et permettent la production d'ions à la pression atmosphérique. Nous avons utilisé cette source d'ionisation sur les vapeurs de nos précurseurs afin de pouvoir étudier les voies possibles de fragmentation de nos précurseurs.

3.3.5. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

La RMN à l'état solide s'avère un outil efficace pour mettre en évidence les changements d'environnement chimique d'un noyau particulier.

Les mesures en RMN ³¹P sont réalisées avec un spectromètre Bruker Avance II 400 (champ magnétique statique de $\vec{B}_0 = 9.4$ T) opérant à une fréquence de Larmor de 162 MHz. La tête de sonde du spectromètre est équipée d'un rotor de 3.2 mm en rotation

rapide (15 kHz) autour d'un axe fixe faisant un angle $\theta_M = 54.74^\circ$ avec le champ magnétique \vec{B}_0 (angle magique ou MAS, *Magic Angle Spinning*). Chaque mesure a été effectuée en utilisant les paramètres suivant : nombre de scans de 64, temps de relaxation de 5 s, temps d'impulsion de 1 ms. La référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H_3PO_4 à 85% en solution aqueuse.

Les mesures en RMN ^{13}C sont réalisées sur le même spectromètre que précédemment possédant le même aimant mais avec une fréquence de Larmor de 100 MHz pour la polarisation croisée. Les échantillons ont été analysés à partir des paramètres suivants : nombre de scans de 1024, temps de relaxation de 5 s, temps d'impulsion de 3.2 μs . Le Tétraméthylsilane est utilisé comme référence.

Ces analyses ont été effectuées au sein de l'Unité Matériaux et Transformations à l'Université Lille 1.

3.4. Analyse des propriétés thermiques et du comportement au feu

3.4.1. Cône calorimètre

Le cône calorimètre est le principal test utilisé à l'échelle de laboratoire pour évaluer le comportement d'un matériau dans les conditions proches de celles d'un incendie. (3 types de sources externes de chaleur). Ce test permet de mesurer le débit de chaleur libérée par un matériau au cours de sa combustion. Le débit calorifique est déterminé indirectement par mesure de la consommation d'oxygène pendant la combustion.

Le flux de chaleur utilisé peut être réglé pour simuler différents scénarii de feu.

Tableau 2-2. Correspondance entre le flux thermique utilisé, sa température et le scénario simulé.

Flux thermique	Température ($^\circ\text{C}$)	Scénario simulé
25 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	~ 650	Incendie déclaré
35 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	~ 750	Incendie déclaré
50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	~ 800	Incendie largement développé et conditions de pré-flashover

Pour tous les essais effectués, l'ignition a été provoquée en utilisant une électrode comme source d'étincelle. Les résultats obtenus en termes de HRR (*Heat Release Rate*,

débit calorifique ou quantité de chaleur libérée lors de la combustion du matériau) sont répétables dans un intervalle de confiance de $\pm 10\%$. En dehors de cet intervalle, les résultats ne sont pas considérés comme significatifs, du fait de l'incertitude due au test.

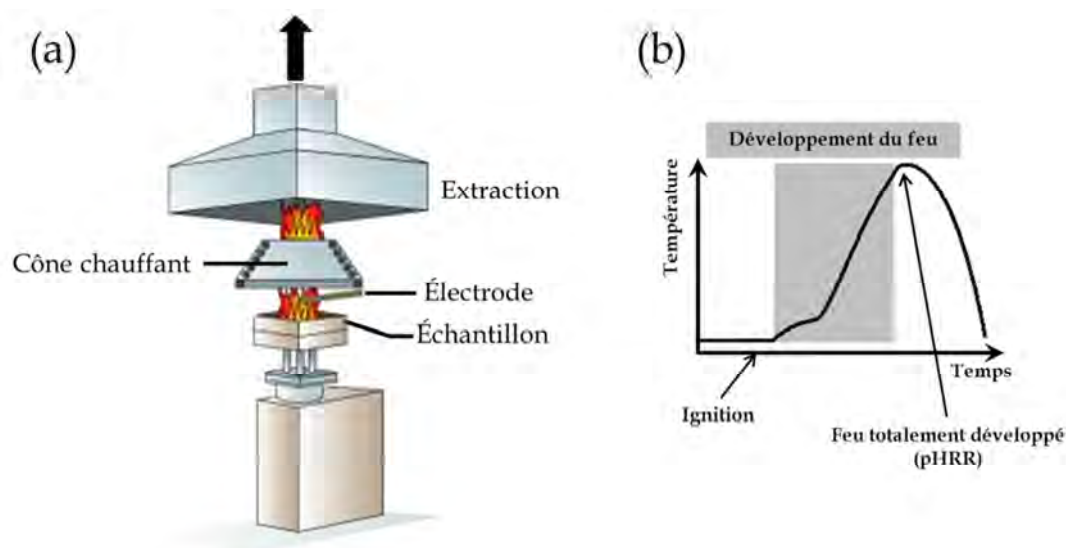


Figure 2-18. (a) Schéma du banc de mesure de type « cône calorimètre ». (b) Représentation des différentes étapes lors d'un incendie.

Sur le principe de fonctionnement, on effectue une mesure de la diminution de la concentration en O_2 des gaz de combustion d'une éprouvette ($100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$) soumis aux différents flux thermiques utilisés. La quantité de chaleur dégagée étant proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée (pour les matières organiques, le coefficient de proportionnalité est de $13.1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \text{ d}'O_2$), on peut donc en déduire la quantité de chaleur par unité de temps et de surface, appelé le débit calorifique.

Les échantillons qui sont testés au cône calorimètre ont une dimension de $5 \times 5 \text{ cm}^2$.

3.4.2. UL-94

Le test UL-94 n'est pas un test quantitatif, mais il permet d'établir un classement qualitatif des matériaux, largement utilisé dans le domaine industriel. Ce test normalisé s'effectue sur un jeu de 5 échantillons. Les échantillons sont suspendus à un support comme schématisé Figure 2-19.

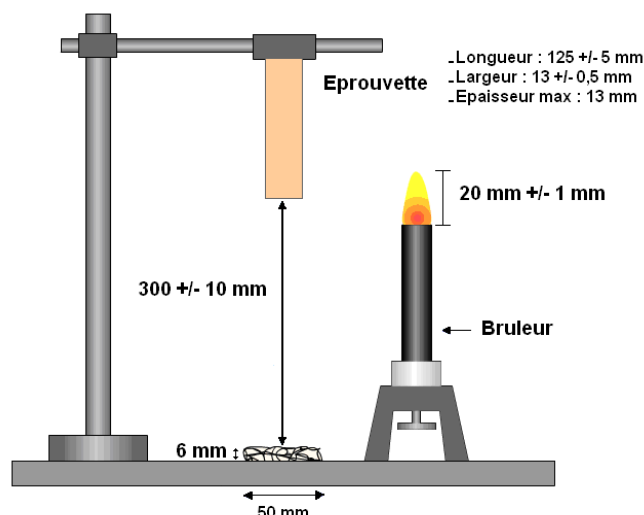


Figure 2-19. Configuration du test UL 94 V.

L'inflammation s'effectue par le bas avec une flamme bleue de bec Bunsen de 20 mm de haut. Elle est appliquée pendant 10 s puis retirée. On note t_1 le temps pendant lequel la flamme persiste. La flamme du bec bunsen est ensuite de nouveau appliquée pendant une durée de 10 s puis retirée. On note de la même manière t_2 le temps pendant lequel la flamme persiste. Le phénomène de post-incandescence est pris en compte ainsi que l'éventualité de chute de gouttes enflammées susceptibles de propager le feu à un coton placé à l'aplomb du barreau testé. Selon les critères résumés dans le Tableau 2-2, nous établissons un classement pour les matériaux allant de NC (non-classé) pour les matériaux n'ayant aucune tenue au feu à V0 pour un matériau possédant de bonnes propriétés feu.

Tableau 2-3. Critères de classement du test UL-94 vertical.

Critères	V0	V1	V2
Temps de post-combustion pour chaque échantillon	$t_1 \leq 10 \text{ s}$ $t_2 \leq 10 \text{ s}$	$t_1 \leq 30 \text{ s}$ $t_2 \leq 30 \text{ s}$	$t_1 \leq 30 \text{ s}$ $t_2 \leq 30 \text{ s}$
Somme des temps de post-combustion pour les 5 échantillons	$(t_1 + t_2)_{5 \text{ échantillons}} \leq 50 \text{ s}$	$(t_1 + t_2)_{5 \text{ échantillons}} \leq 250 \text{ s}$	$(t_1 + t_2)_{5 \text{ échantillons}} \leq 250 \text{ s}$
Somme des temps de post-combustion après la seconde inflammation et du temps d'incandescence résiduelle pour chaque échantillon	$t_2 + t_3 \leq 30 \text{ s}$	$t_2 + t_3 \leq 60 \text{ s}$	$t_2 + t_3 \leq 60 \text{ s}$
Flamme persistante ou incandescence résiduelle d'un des échantillons en entier	NON	NON	NON
Inflammation du coton	NON	NON	OUI

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les tests ont été réalisés sur des échantillons de dimensions $10 \times 1.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$. La longueur de l'échantillon étant de 10 cm dans notre cas au lieu des 12.7 cm normalisé pour ce test, nous appellerons ce test par la suite UL-94 modifié afin d'être le plus rigoureux possible.

3.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une thermobalance STA 409 PC de chez NETZSCH est utilisée pour réaliser les analyses thermogravimétriques. Une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a été employée pour balayer une gamme de température allant de 30 à 900°C . Les manipulations ont été faites sous flux d'air (débit de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) dans des creusets en alumine.

3.5. Protocole de vieillissement

Des études de vieillissement ont été effectuées en atmosphère sèche (dessiccateur), en atmosphère ambiante (laboratoire), et en atmosphère humide (dessiccateur saturée en humidité).

En atmosphère sèche, le procédé de vieillissement consiste à placer les échantillons dans un dessiccateur en présence de gel de silice (dessicant) et d'abaisser la pression à quelques millibars.

Les échantillons conservés en atmosphère ambiante ont été placés dans le laboratoire où l'humidité relative ($HR \approx 45\%$) et la température ($T \approx 23^\circ\text{C}$) sont maintenues à des valeurs quasi-constantes.

Le procédé de vieillissement en atmosphère humide consiste à placer nos échantillons dans un dessiccateur rempli à moitié d'eau afin d'établir une humidité relative proche de 100% au sein du dessiccateur. La Figure 2-20 indique la vitesse à laquelle l'humidité relative augmente au sein du dessiccateur, et montre ainsi qu'après ouverture du dessiccateur, il est nécessaire d'attendre plus de 3h avant d'atteindre une humidité relative de 90%.

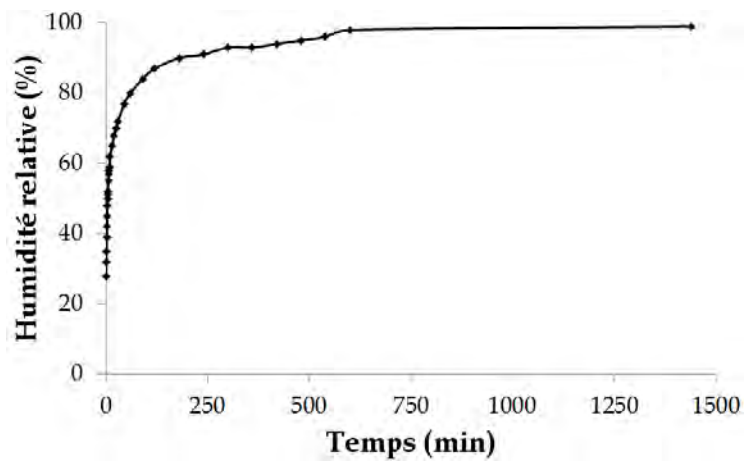


Figure 2-20. Vitesse d'évolution de l'humidité relative au sein du dessiccateur fermé.

Au vue du temps qu'il est nécessaire d'attendre avant d'atteindre l'équilibre dans le dessiccateur, nous avons décidé de suivre l'évolution des échantillons à hauteur d'une mesure par jour, afin de laisser le temps à l'atmosphère d'atteindre systématiquement son équilibre.

Références

- (1) R. Maurau, *Étude de l'influence du régime d'une décharge à barrière diélectrique dans un mélange HMDSO/N₂, sur les propriétés d'un procédé de dépôt*, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, **2009**, Thèse.
- (2) T.C. Manley, *Journal of the Electrochemical Society* **1943**, 84, 1.
- (3) B.K. Choi, D.M. Hercules, M. Houalla, *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 20.

Chapitre 3

Étude des mécanismes de dépôt de polymère plasma à partir de TriÉthylPhosphate (TEP)

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude des dépôts de polymère plasma synthétisés à partir du monomère TriÉthylPhosphate (TEP) introduit dans une décharge à barrière diélectrique opérant à la pression atmosphérique.

La première section se concentre sur l'optimisation des paramètres opérationnels. Le but est d'appréhender sommairement le comportement du monomère dans la décharge et de définir des gammes de travail dans lesquelles il est possible de déposer un revêtement réticulé et macroscopiquement homogène.

La deuxième section de ce chapitre s'attache à comprendre le mode de croissance de la couche mince déposée. La corrélation entre les analyses des propriétés physico-chimiques du dépôt et la réactivité du monomère dans la décharge permet de proposer et de discuter un mécanisme réactionnel.

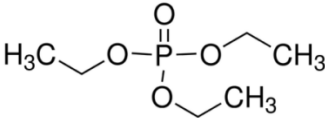

La dernière section s'intéresse à la stabilité de notre film mince ppTEP. L'évolution de son aspect visuel et chimique est suivie par microscopie optique et spectroscopie infrarouge afin d'étudier sa cinétique de vieillissement et plus particulièrement d'hydrolyse.

Enfin, après avoir conclu sur les résultats obtenus suite à ces travaux, une solution est proposée afin d'améliorer la qualité de notre revêtement dans le but de déposer un film hydrolitiquement stable.

1. Choix du précurseur

Nous nous sommes intéressés à un précurseur possédant une base phosphate afin de se rapprocher de la structure chimique recherchée (similarité avec H_3PO_4) pour notre application anti-feu (*cf.* Chapitre 1). Le TriÉthylPhosphate (TEP, Tableau 3-1) dispose de plusieurs atouts. Sa structure relativement simple permet d'étudier plus facilement son comportement dans une décharge plasma et facilite la compréhension des mécanismes de croissance des dépôts. Par ailleurs, en plus d'être bon marché, c'est un produit qui n'est pas référencé comme dangereux. Par ailleurs, il possède une pression de vapeur intéressante (10 Pa) qui facilite son injection à la pression atmosphérique. Enfin, le TEP a déjà été utilisé en tant qu'additif dans du PMMA comme retardateur de flamme¹.

Tableau 3-1. Propriétés physico-chimiques du TriÉthylPhosphate (TEP).

TriÉthylPhosphate (TEP)	
Structure chimique	
Formule moléculaire	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	182.15
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.072 (25°C)
Point de fusion (°C)	-56
Pression de vapeur (Pa)	10 (20°C)
	133 (40°C)
Pureté (%)	≥ 99.8
Pictogramme	

2. Étude de la croissance du revêtement

Nous nous sommes tout d'abord attachés à optimiser les paramètres de dépôt afin de cibler ceux permettant d'obtenir un dépôt visuellement homogène, adhérent et réticulé. Pour l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, nous gardons certaines conditions communes à toutes les expériences. La fréquence du signal haute tension est ainsi fixée à 10 kHz et le gap gazeux maintenu à 1.0 mm.

2.1. Étude des paramètres de dépôt en mode statique

Afin d'appréhender au mieux chaque zone réactionnelle dans la région de la décharge et de la post-décharge, nous avons dans un premier temps étudié les dépôts en mode statique. Ceci nous permet notamment d'établir comment se consomme le précurseur dans la décharge afin d'obtenir un dépôt recouvrant toute la surface en dessous des électrodes haute tension.

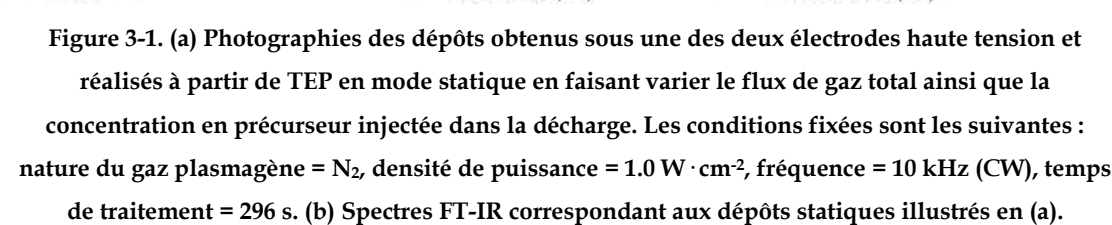
2.1.1. Influence de la composition gazeuse

Le premier paramètre primordial face auquel nous avons fait face est le choix du gaz de dilution. La nature de la composition gazeuse est d'une importance fondamentale puisqu'elle intervient dans la détermination du régime de décharge. Dans notre cas, nous ne nous sommes pas limités à travailler dans un régime de décharge homogène. Nous avons même choisi de travailler dans un régime de décharge filamentaire car le procédé est plus facile à mettre en place et les conditions de dépôt beaucoup moins restreintes. Nous avons ainsi décidé d'optimiser nos paramètres en travaillant dans une décharge d'azote, sensiblement moins cher que les gaz nobles.

Nous avons adopté une stratégie qui consiste à faire varier deux paramètres expérimentaux, à savoir la concentration de TEP injectée dans la décharge (entre 10 et 40 ppm) d'une part, et le flux de gaz total utilisé d'autre part pour une puissance constante dissipée dans la décharge ($1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Il est ainsi possible d'estimer une gamme d'injection gazeuse permettant l'obtention d'un dépôt homogène. En effet, le flux de gaz total assure le transport des espèces réactives vers le substrat et détermine donc la quantité de précurseur envoyée dans le réacteur ainsi que son

temps de résidence dans la décharge. Pour chaque condition, nous avons considéré l'aspect visuel du dépôt, sa consistance (solide, collante, visqueuse, liquide) ainsi que son identification chimique. À noter que pour cette dernière, nous nous sommes simplement contentés de comparer l'allure des courbes FT-IR des dépôts avec l'empreinte spectrale du monomère TEP. Une attribution plus détaillée sera effectuée dans la prochaine partie (Section 2.2. du Chapitre 3).

La quantité en précurseur (proportionnelle au flux de gaz traversant les bulleurs) et le flux de gaz total (*i.e.* flux de gaz traversant les bulleurs + flux de gaz plasmagène) ont été ajustés comme nous le montre la Figure 3-1. Tout d'abord, nous observons que les dépôts obtenus avec un débit gazeux total de 10 slm sont visqueux et très inhomogène (Figure 3-1a). La chimie ressemblant fortement à celle du monomère (Figure 3-1b) laisse à penser qu'il n'y a pas eu réellement de polymérisation plasma.



Page | 124

uniformément sous toute la surface en-dessous des électrodes haute tension. La modification de la concentration ne modifie pas drastiquement la chimie du revêtement puisque les groupements fonctionnels sont identiques entre 10 et 20 ppm, et ce aussi bien à 3 slm qu'à 5 slm. La vitesse de dépôt de la couche mince est par contre logiquement plus élevée à 20 ppm qu'à 10 ppm. Nous pouvons donc conclure qu'il est essentiel de travailler en-dessous de 10 slm si nous voulons obtenir un dépôt qui n'est pas liquide et idéalement à 5 slm afin de recouvrir uniformément la surface sous les électrodes haute tension.

2.1.2. Influence des paramètres électriques

L'influence des paramètres gazeux étant maintenant établie, nous avons, de la même manière que pour la composition gazeuse, étudié l'effet de la puissance dissipée dans le plasma sur les qualités des films (Figure 3-2). Celle-ci permet d'améliorer la qualité relative (consistance) du dépôt (Figure 3-2a). En effet, en-dessous de $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ le dépôt présente une consistance de moins bonne qualité qui tend à s'améliorer avec l'augmentation de la densité de puissance. En observant l'évolution chimique des films (Figure 3-2b), nous observons que le principal changement s'opère à travers l'amplification de l'intensité des liaisons P-O-P suivant l'augmentation de la puissance dissipée dans le plasma. La densité de puissance permet donc d'améliorer la qualité de nos films sans doute du fait d'une réticulation plus importante, justifiée notamment par l'apparition d'un nouveau groupement attribué aux polyphosphates. La fragmentation du monomère et le taux de recombinaison peut alors être plus importante et entraîner une ramification et/ou réticulation aléatoire et un désordre dans la couche obtenue. Ici, l'amélioration de la qualité du dépôt est induite par l'augmentation de l'énergie pour un même flux, ce qui est cohérent avec les résultats précédents où la technique consistait à diminuer le flux total pour une même énergie. Notons aussi que la vitesse de dépôt semble également augmenter avec la puissance jusqu'à une certaine limite.

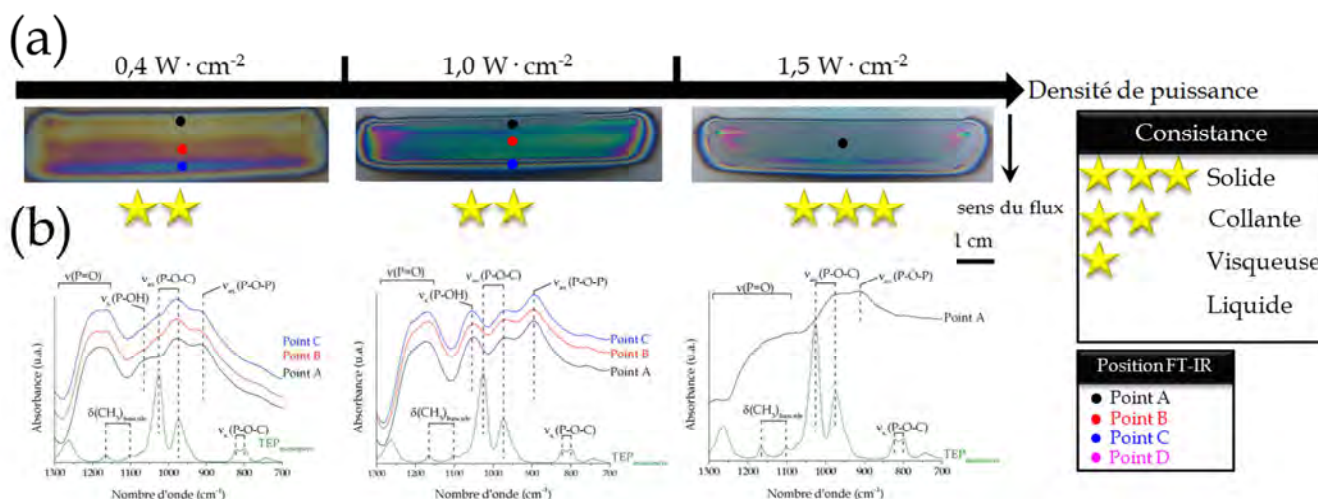


Figure 3-2. Photographies des dépôts obtenus sous une des deux électrodes haute tension et réalisés à partir de TEP en mode statique en faisant varier la densité de puissance dissipée dans le plasma. Les conditions fixées sont les suivantes : nature du gaz plasmagène = N₂, flux total de gaz = 5 slm, [Précurseur]_{ppm} = 20 ppm, fréquence = 10 kHz (CW), temps de traitement = 296 s. Spectres FT-IR correspondant aux dépôts statiques illustrés en (a).

2.1.3. Influence de l'ajout d'oxygène comme additif gazeux

Après avoir étudié les paramètres fondamentaux permettant d'initier une décharge DBD, à savoir les paramètres gazeux et électriques, nous avons pu établir des gammes de travail auxquelles il est important de se limiter afin d'obtenir un dépôt homogène et de « consistante solide ». Néanmoins, nous avons voulu aller plus loin et essayer de déterminer si nous pouvions réussir à contrôler la quantité de liaisons P-O-P dans notre dépôt, le but étant d'augmenter un maximum la concentration de polyphosphates. Pour ce faire, nous avons ajouté différentes quantités d'oxygène afin de modifier la réactivité du plasma et nous avons examiné son effet sur les propriétés du dépôt (Figure 3-3). L'ajout de gaz oxydant est bien connu pour perturber la chimie du plasma^{2,3}, et dans certains cas favoriser la croissance de dépôt plus inorganique (*e.g.* augmentation de la quantité de liaison Si-O-Si avec HMDSO comme monomère⁴).

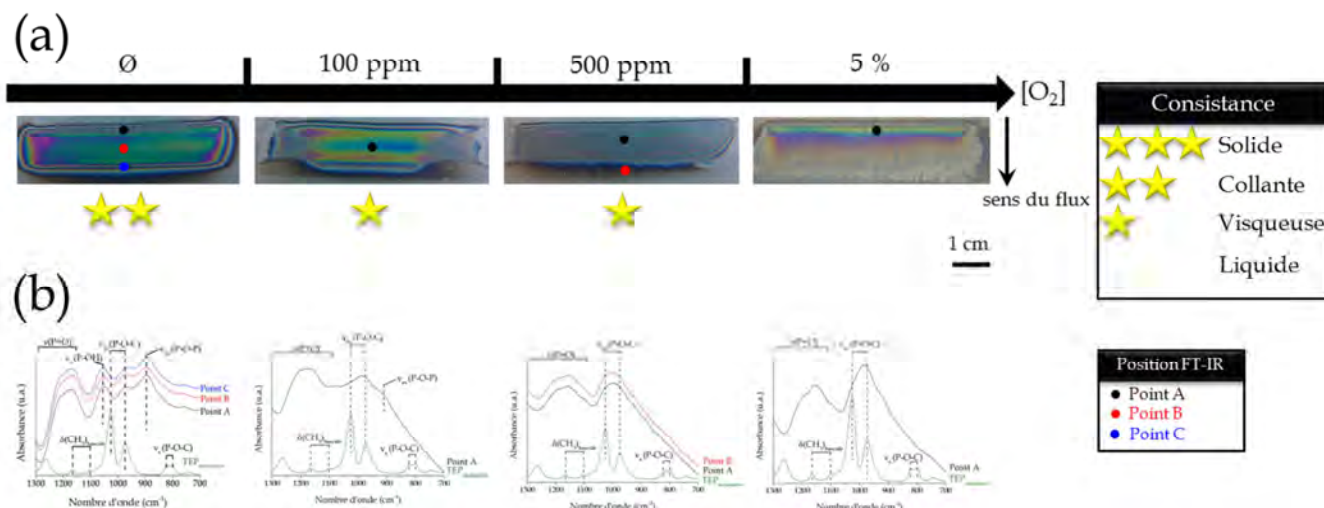


Figure 3-3. Photographies des dépôts obtenus sous une des deux électrodes haute tension et réalisés à partir de TEP en mode statique en faisant varier la densité de puissance dissipée dans le plasma. Les conditions fixées sont les suivantes : nature du gaz plasmagène = N_2 , flux total de gaz = 5 slm, $[Précurseur]_{ppm} = 20$ ppm, densité de puissance = $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, fréquence = 10 kHz (CW), temps de traitement = 296 s. Spectres FT-IR correspondant aux dépôts statiques illustrés en (a).

Après une simple observation visuelle des échantillons revêtus (Figure 3-3a), il est possible de voir que l'ajout d'oxygène dans la décharge n'est pas souhaitable puisque cela mène à des dépôts de plus en plus visqueux avec la quantité d'oxygène ajoutée. À noter que les revêtements réalisés avec de l'oxygène réagissent très rapidement à leur sortie du réacteur, passant quasi-instantanément de l'aspect d'un dépôt à celui d'une couche visqueuse. Nous verrons par la suite que ces dépôts sont sans doute soumis à une hydrolyse très rapide, expliquant que leurs spectres FT-IR (Figure 3-3b) ne présentent plus de pics attribuables à la vibration des liaisons P-O-P dès lors que ces échantillons sont en contact avec l'air ambiant.

2.1.4. Synthèse des conditions choisies pour le dépôt de ppTEP

En résumé, nous avons vu que le dépôt peut être de meilleure qualité s'il n'y a pas trop de précurseur injecté dans la décharge, à un flux inférieur à 10 slm et préférentiellement de 5 slm. De plus, la densité de puissance dissipée dans la décharge aide à obtenir un revêtement consistant si celle-ci est suffisamment importante (au moins $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$). Enfin, il est primordial d'avoir un environnement gazeux sans oxygène. Au terme de cette étude préliminaire visant à optimiser les conditions de

dépôt d'une couche mince ppTEP, il est possible de réaliser un dépôt de bonne qualité visuelle. L'amélioration des films minces passe par l'augmentation de l'énergie apportée par quantité de monomère injectée (paramètre de Yasuda) mais pas uniquement. Par exemple, ce paramètre ne permet pas de représenter le changement de réactivité de la décharge après ajout d'oxygène.

L'étude préliminaire nous permet donc de fixer plusieurs paramètres pour le reste de nos travaux (Tableau 3-2).

Tableau 3-2. Paramètres optimaux déterminés d'après notre étude préliminaire.

Gaz plasmagène	Densité de puissance (W·cm ⁻²)	Fréquence (kHz)	[TEP] (ppm)	Flux de gaz total (slm)
Azote	1.0 (±0.1)	10 (±0.5)	10	5

2.2. Étude du dépôt réalisé en mode dynamique

Dans cette partie, nous allons étudier le revêtement afin de déterminer les mécanismes de polymérisation plasma pouvant être engendrés. Nous allons travailler en mode dynamique, ce qui veut dire que le substrat se déplace sous les électrodes supérieures, permettant d'obtenir un dépôt homogène sur de grandes surfaces. Néanmoins, lorsque le substrat défile sous les électrodes haute tension, il intègre l'ensemble des différentes conditions de dépôt qui évolue selon l'axe d'écoulement du gaz (*e.g.* consommation du précurseur dans la décharge). Les conditions de dépôt fixées dans cette partie sont communes à celles résumées dans le Tableau 3-2. La vitesse de défilement du substrat est quant à elle maintenue à 15 mm·s⁻¹ et le temps de traitement effectif est fixé à 296 s.

2.2.1. Étude de la morphologie

Une série de mesure ellipsométrique a été réalisé sur le même échantillon et à différentes positions afin de déterminer l'épaisseur moyenne du dépôt et de confirmer sa bonne homogénéité (Tableau 3-3). L'épaisseur moyenne du revêtement est approximativement de 435 nm avec un écart-type de 15 nm, ce qui équivaut à une vitesse de dépôt d'environ 90 nm·min⁻¹ en considérant le temps de traitement effectif.

À noter que le dépôt est adhérent au substrat (wafer de silicium) et ne présente pas d'aspect visqueux.

Tableau 3-3. Mesure de l'épaisseur du dépôt par ellipsométrie à cinq positions différentes.

Mesure	Épaisseur (nm)
1	425
2	452
3	445
4	436
5	415
Moyenne	435
Écart-type	15

La morphologie du film phosphoré est étudiée après dépôt sur un wafer de Silicium. La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle une surface lisse et homogène (Figure 3-4a et b). Des traces d'impacts possédant un diamètre proche du micron sont dispersées régulièrement sur la surface. Celles-ci ont probablement dues se créer pendant le procédé DBD à la suite de l'impact des filaments de décharge sur le film mince en croissance (Figure 3-4a).

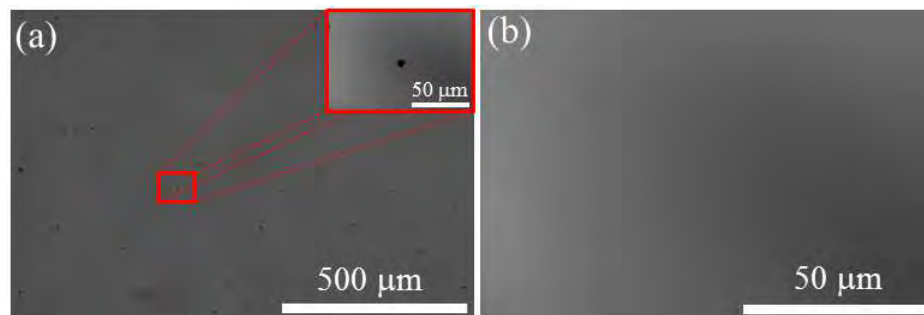


Figure 3-4. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage du dépôt à différents grossissements (a) et (b).

2.2.2. Étude de la chimie de surface

Dans un premier temps, le revêtement phosphoré est analysé par XPS afin de déterminer les concentrations élémentaires relatives et d'identifier leur environnement chimique. Le Tableau 3-4 reporte les concentrations élémentaires des différentes espèces ainsi que le ratio oxygène/phosphore du dépôt. Par comparaison avec la composition du monomère, le polymère plasma présente un taux élevé de

phosphore (12%) dans sa structure. En fait, les concentrations à la fois du phosphore et de l'oxygène sont plus élevées dans le revêtement que dans la composition élémentaire du monomère, alors que la concentration en carbone est plus basse dans le polymère plasma. Cependant, le film déposé présente un ratio O/P de 4.2 proche de celui du monomère (O/P = 4.0) et laisse à penser que l'oxyde de phosphore est présent sous son état d'oxydation +V et donc vraisemblablement assez proche de sa forme tétraédrique PO_4 . L'incorporation d'une quantité importante d'azote (12%) dans le réseau du polymère plasma est également à souligner, puisque le TEP ne possède pas d'azote dans sa structure. Il est probable que les espèces actives azotées créées dans la décharge plasma réagissent sur des sites actifs du polymère plasma tout au long du dépôt. Cet ajout d'azote dans la composition du dépôt est souvent observé dans les procédés de type AP-DBD lorsque l'azote est utilisé comme gaz plasmagène et en absence de gaz oxydant⁵⁻⁷.

Tableau 3-4. Composition élémentaire et ratio du film mince ppTEP obtenus par XPS (a) et composition élémentaire théorique du monomère TEP (b).

	Composition élémentaire (%at.)				Ratio atomique
	O 1s	N 1s	C 1s	P 2p	O/P
(a) Film	50 (\pm 4)	12 (\pm 2)	26 (\pm 4)	12 (\pm 1)	4.2
(b) Monomère	36.4	-	54.5	9.1	4.0

Dans le but de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors du dépôt, nous avons étudié la structure chimique du film mince. La Figure 3-5 représente le spectre FT-IR du monomère TEP en comparaison avec celui du film mince de ppTEP (la synthèse des bandes les plus intenses est disponible dans le Tableau, Annexe A). Afin de faciliter le dépouillement des pics principaux et de mieux distinguer les évolutions et modifications entre le précurseur et le polymère plasma, nous allons analyser le spectre du monomère en premier. Celui-ci présente différents pics dans la région 3000-2900 cm^{-1} qui peuvent être assignés respectivement à $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ à 2985, 2936, 2911 et 2875 cm^{-1} . La région 1500-1300 cm^{-1} peut être attribuée aux doublets caractéristiques de la déformation angulaire C-H des groupements éthoxy (*e.g.* $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{cisaillement}}$ = 1370 cm^{-1}). Les pics apparaissant à 1263 et 1166 cm^{-1} sont assignés respectivement à l'élongation P=O et à la déformation

(balancement) de CH_3 . Le pic net et intense à 1026 cm^{-1} est typique de la vibration $\nu_{\text{as.}}(\text{P-O-C})$ de composés éthoxy trivalents et possède une bande additionnelle à 974 cm^{-1} . L'élongation symétrique des groupements P-O-C fournit un doublet à 822 et 800 cm^{-1} .

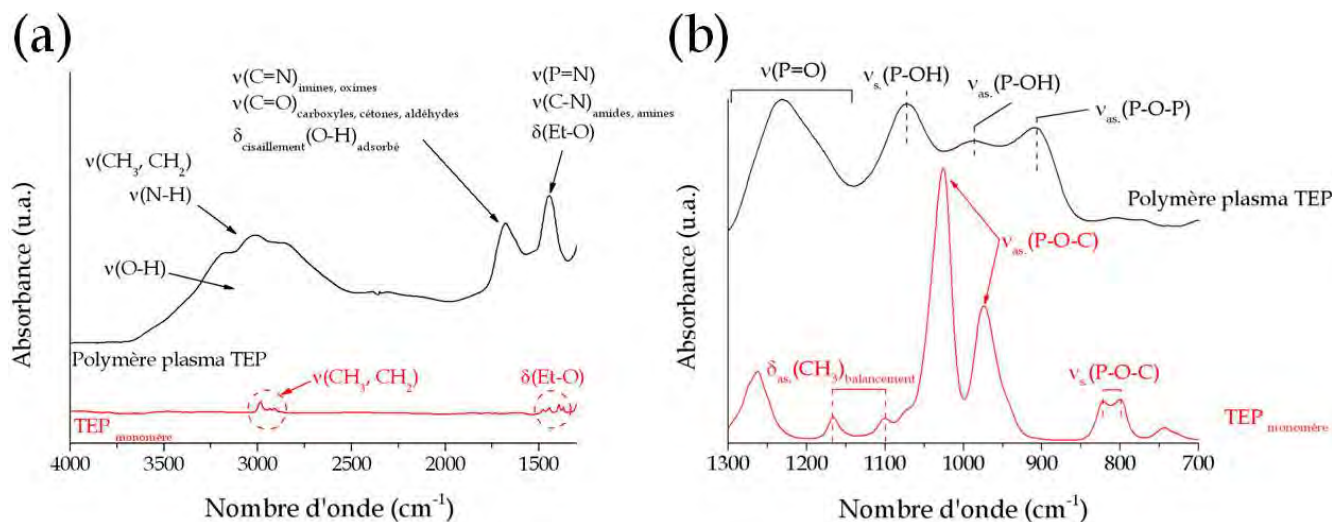


Figure 3-5. Spectres FT-IR du monomère TriÉthylPhosphate (TEP) et du revêtement polymère plasma ppTEP dans la région (a) $4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ et (b) $1300\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$.

En comparaison, le spectre du polymère plasma TEP montre également d'importantes caractéristiques dans la région $1300\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 3-5b) avec la présence des modes de vibration $\nu(\text{P=O})$, $\nu_{\text{s.}}(\text{P-OH})$, $\nu_{\text{as.}}(\text{P-OH})$ et $\nu_{\text{as.}}(\text{P-O-P})$ respectivement à 1230 , 1072 , 987 et 908 cm^{-1} ⁸⁻¹⁴. L'élargissement des pics de ces groupements est dû au manque d'organisation structurale du dépôt du fait de la réticulation du polymère plasma. Le déplacement du pic assigné à la vibration P=O vers les nombres d'ondes plus faibles est dû à la quantité élevée d'atomes électro-négatifs tels O ou N présents dans le polymère plasma, leur présence étant particulièrement mise en évidence par les pics dans la gamme entre 2800 et 3300 cm^{-1} . Une bande supplémentaire à 569 cm^{-1} (non représentée sur le spectre de la Figure 3-5) correspond à la déformation angulaire de la liaison P-O. La disparition du pic à 1166 cm^{-1} (*i.e.* $\delta_{\text{as.}}(\text{CH}_3)_{\text{balancement}}$) dans le spectre du polymère plasma correspond à la perte partielle des groupements éthoxy due à la rupture des liaisons $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O}$. La bande forte et large observée entre 2800 et 3300 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons O-H liées (liaisons hydrogènes intermoléculaires). Les épaulements observés sur cette bande sont difficiles à attribuer précisément (superposition de plusieurs contributions). Il est possible de considérer plusieurs

modes de vibrations : élongation asymétrique (3200 cm^{-1}) et symétrique (3050 cm^{-1}) des liaisons N-H qui se seraient déplacées vers les nombres d'onde plus faibles, participation de liaisons hydrogènes dans les oximes ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$; $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) ou contribution des liaisons CH_3 , CH_2 et/ou $=\text{C}-\text{H}_{\text{aromatique}}$ ($\sim 3050\text{ cm}^{-1}$). De plus, une nouvelle bande large apparaît aux alentours de 1680 cm^{-1} . Cette bande est considérée comme étant la superposition des modes de vibration associés aux groupements carboxyle/cétone ($1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), amide ($1700\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$), imine/oxime ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$), OH adsorbé ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) ou à la déformation angulaire de cisaillement de N-H ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$)¹⁵. Des changements peuvent aussi être notés dans la région $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ puisqu'une large bande y est présente, sans doute due à la superposition et à l'organisation structurale aléatoire des groupements éthoxy, C-N et peut-être P=N. Le film mince présente donc des fonctionnalités chimiques similaires à celles du monomère mais possède aussi de nouveaux groupements suite à l'interaction directe du TEP avec la décharge d'azote. Les indications reportées par ces spectres peuvent s'avérer très utiles et il est intéressant de les associer aux spectres XPS haute résolution que nous avons par la suite réalisés afin d'obtenir des informations plus précises sur l'environnement chimique des espèces élémentaires présentes dans notre dépôt. Pour tous les spectres des électrons de cœur (Figure 3-6), les contributions ont été ajustées et assignées d'après des valeurs issues de la littérature^{8,15-23}. Les caractéristiques structurales principales peuvent être identifiées en examinant le spectre des pics C 1s du carbone, O 1s de l'oxygène, N 1s de l'azote et P 2p du phosphore (Tableau 3-5). Nous pouvons noter que le polymère plasma déposé contient différents hydrocarbures phosphorés et azotés. Le pic du carbone déconvolué possède trois contributions et diffère de la structure du monomère puisque nous notons la présence d'imine, de cétone et/ou d'amide. Le signal O 1s de l'oxygène est en accord avec la présence de ces groupements fonctionnels même s'il est difficile de distinguer toutes les contributions séparément du fait de leur fort recouvrement.

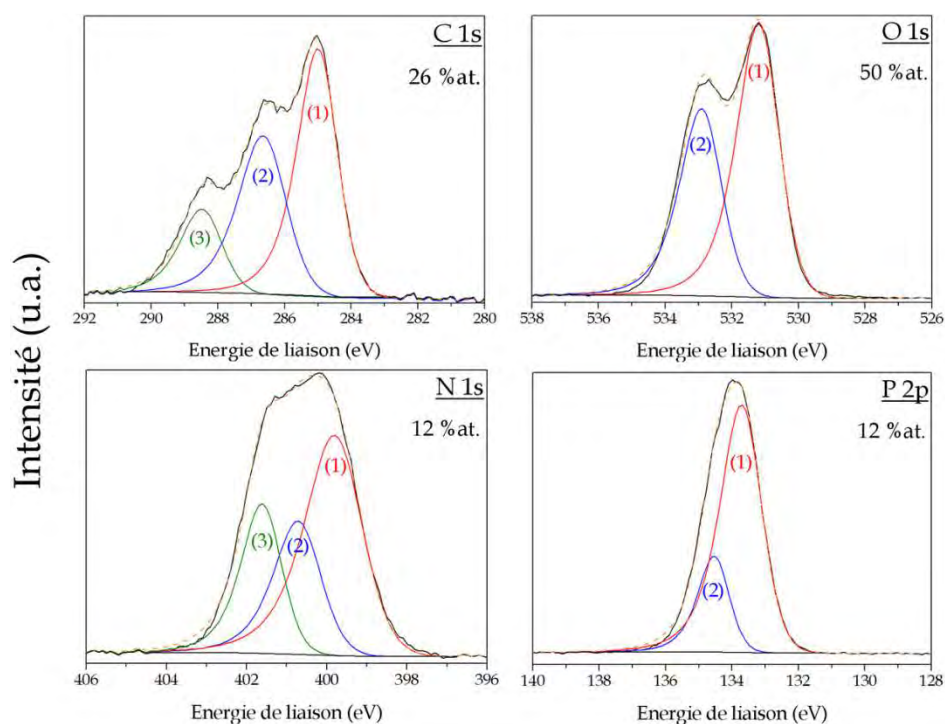


Figure 3-6. Spectres XPS haute résolution du dépôt.

Tableau 3-5. Assignements XPS des contributions relatives de C 1s, O 1s, N 1s, P 2p obtenus par déconvolution des spectres XPS haute résolution ainsi que leur concentration relative.

	C 1s			O 1s		N 1s			P 2p	
	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2
Assignement	C-C C-H	C-O C=N	C=O N-C=O	C=O P=O N-C=O	C-O P-O	N-C N-P	N=C(-OH) N=P	N-C=O	2p _{3/2} Polyphosphate	2p _{1/2} Polyphosphate
Energie de liaison (eV)	285.0	+1.6	+3.4	531.2	532.9	399.8	400.7	401.6	133.7	134.5
Concentration relative (% aire)	46 (± 6)	36 (± 3)	18 (± 4)	56 (± 2)	44 (± 2)	54 (± 6)	23 (± 4)	23 (± 2)	77 (± 1)	23 (± 1)

Le pic du phosphore (P 2p) apparaît à une énergie de liaison qui est typique d'un environnement de type polyphosphate. Il est intéressant d'observer aussi le pic de l'azote N 1s qui présente trois contributions. Une fois encore, la présence d'amide et d'imine est confirmée. Cependant, la possibilité d'avoir d'autres fonctions doit être

considérée puisque la présence de P-N ou P=N ne peut être infirmée. Les pics XPS haute résolution valident donc la présence de groupements amide et imine/oxime ainsi qu'une structure inorganique phosphatée bien que sa nature exacte n'a pas encore été réellement déterminée. La possibilité de distinguer différentes longueurs de chaîne de phosphate par XPS est une méthode connue qui est basée sur le ratio des pics attribués aux oxygènes pontants (BO, *bridging oxygen*) et aux oxygènes non pontants (NBO, *non-bridging oxygen*)^{9,21}. Cependant, cette méthode n'est pas applicable dans le cas présent du fait de la complexité chimique de la couche déposée. De plus amples détails sur la structure chimique du dépôt peuvent par contre être obtenus par l'analyse ToF-SIMS. Le spectre ToF-SIMS des ions positifs (Figure 3-7) révèle de nombreux pics qui peuvent être attribués à des ions de type $C_xH_yN_z^+$.

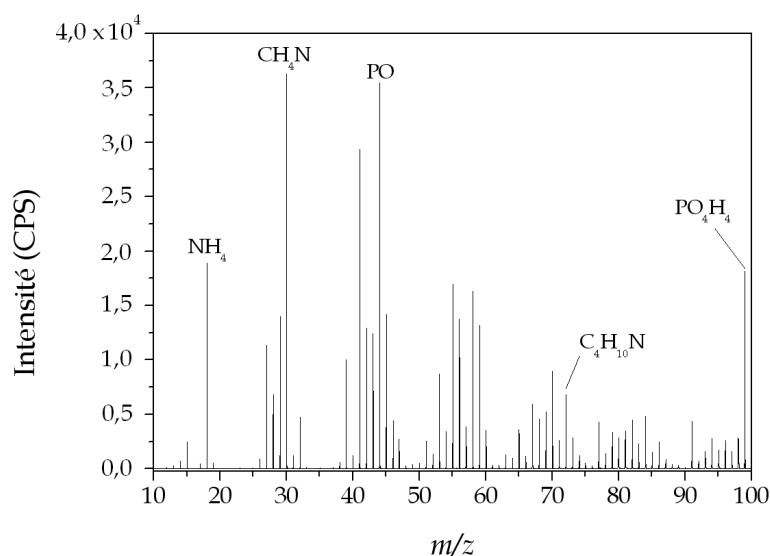


Figure 3-7. Spectre ToF-SIMS des ions positifs issus du ppTEP.

Le pic intense à $m/z = 30.04$ (CH_4N^+) peut être une indication de la présence d'une quantité significative d'hydrocarbures azotés. Ceci est confirmé par les pics additionnels des ions NH_4^+ , $C_2H_6N^+$ et $C_4H_{10}N^+$ (respectivement situés à $m/z = 18.03$, 44.08 , 72.08), caractéristiques d'une longueur de chaîne plus longue que celle des éthyles présents dans le monomère (TEP) et qui peuvent être attribués à des groupements aminobutyles suite à la polymérisation plasma. Ces pics dominent le spectre et ne sont pas imputables à un bruit de fond chimique classiquement observé en ToF-SIMS. Ceci valide la présence d'entités organiques (azotées ou non) dans la structure du dépôt plasma. De plus, des fragments phosphates typiques sont détectés

puisque les ions PO^+ , PO_3^+ , PO_4H_4^+ et $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_5^+$ (respectivement à $m/z = 46.97$, 78.96 , 98.98 et 178.95) sont observés, confirmant la présence d'une structure à base de phosphore tétraoxygéné (tétraèdre PO_4 du phosphate), en accord avec les résultats FT-IR et XPS. Nous pouvons également noter la perte de l'espèce neutre PO_3H qui est un fragment typique d'une unité d'un polyphosphate. Néanmoins, la sensibilité des fragments phosphates est bien plus élevée en mode négatif comme nous le montre la Figure 3-8 ci-dessous.

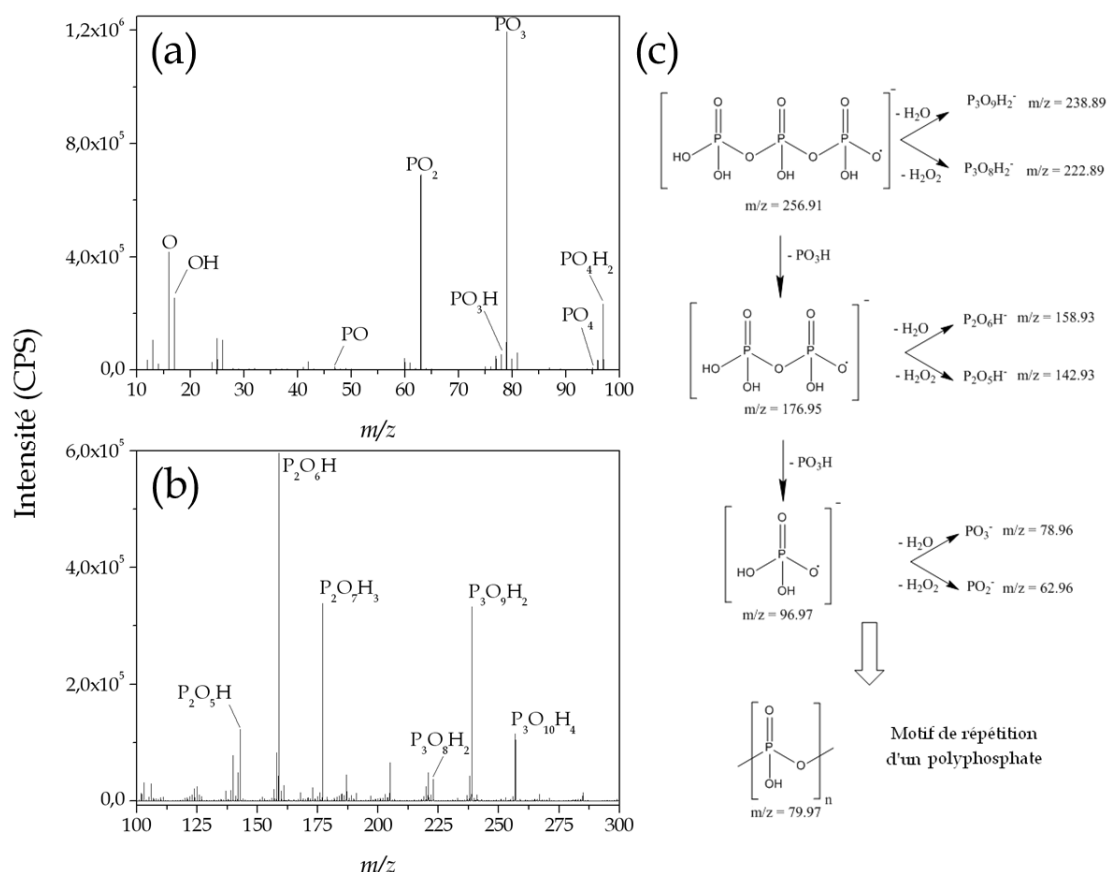


Figure 3-8. Spectres ToF-SIMS des ions négatifs pour les fragments (a) de faibles masses et (b) de hautes masses. Le mécanisme de fragmentation du ppTEP associé est schématisé (c).

Ainsi, le spectre ToF-SIMS des ions négatifs (Figure 3-8a et b) est dominé par les ions phosphates, typiquement $\text{P}_x\text{O}_y\text{H}_z^-$. Les pics les plus intenses sont attribués aux fragments phosphates P^- , PO^- , PO_2^- , PO_3^- , PO_3H^- , PO_4^- et PO_4H_2^- (respectivement à $m/z = 30.97$, 46.97 , 62.96 , 78.96 , 79.97 , 94.95 et 96.97). Aux plus hautes masses, le spectre du polymère plasma affiche les pics $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}^-$, $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}^-$, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_3^-$, $\text{P}_3\text{O}_8\text{H}_2^-$, $\text{P}_3\text{O}_9\text{H}_2^-$ et $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{H}_4^-$ (Figure 3-8b, respectivement à $m/z = 142.93$, 158.93 , 176.94 , 222.89 , 238.89 et 256.90), qui peuvent être associés à une structure de type polyphosphate

(enchaînement formé de tétraèdre PO_4). Comme représenté Figure 3-8c, nous remarquons trois séries de pics avec une différence de 79.97 (précision en masse de 15 ppm) qui peut être attribuée à une unité PO_3H . Ce motif de répétition indique clairement la présence d'un polyphosphate dans notre film mince. Nous avons la possibilité de confirmer ce réseau de polyphosphates inorganiques grâce à l'analyse par RMN du solide du phosphore (Figure 3-9).

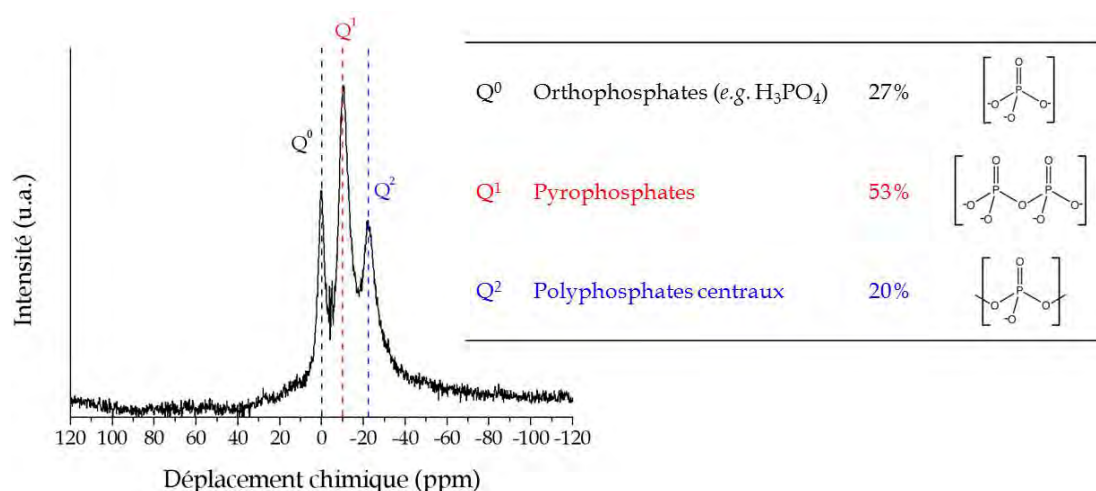


Figure 3-9. Spectre RMN ^{31}P (MAS) du dépôt ppTEP.

Nous observons que les raies de résonance sont larges (désordre structural) mais résolues. Trois espèces sont déterminées selon trois degrés de polymérisation du réseau phosphate (espèces Q^n , avec n le nombre d'atomes d'oxygène pontant par tétraèdre PO_4). Notre film mince est ainsi composé à presque un tiers d'orthophosphates. À noter que la réalisation de l'analyse n'étant pas immédiate, il est possible qu'une chaîne plus longue ait pu donner lieu à plusieurs orthophosphates suite à son hydrolyse (plus de détail dans la Section 3 du Chapitre 3). Enfin, différents degrés de polymérisation sont observables (Q^1 : deux unités de phosphate, fin de chaîne ; Q^2 : n unités de phosphate, milieu de chaîne)²⁴⁻²⁹. Ce réseau de polyphosphates inorganiques consiste en un enchaînement de tétraèdres PO_4 et ont pour formule générale: $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Ils ont pu être créés suite au clivage des liaisons carbone-oxygène du monomère puisque l'énergie de liaison est faible ($85\text{-}91 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparée à celle de P-O et P=O (respectivement, 142 et $197 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)³⁰. Toutes ces analyses nous permettent de déduire que le polymère plasma formé est constitué principalement par (Figure 3-10) :

- 1) Un réseau polyphosphate, qui compose la structure inorganique du dépôt.
- 2) Des hydrocarbures (oxygénés) provenant du monomère initial.
- 3) Des hydrocarbures azotés (contenant du phosphore) dus à la réaction du gaz plasmagène avec le précurseur et/ou le revêtement.

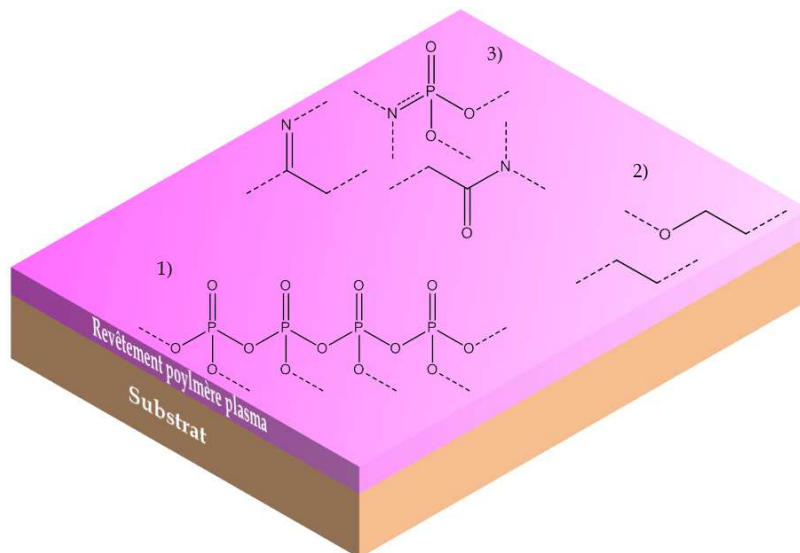


Figure 3-10. Principaux composés structuraux constituant le film mince de ppTEP.

En conclusion, la polymérisation plasma du TEP a été étudiée en se basant sur l'analyse morphologique et chimique du dépôt dans les conditions optimisées selon notre étude préliminaire. En dépit d'une décharge filamentaire, le film mince est homogène, sans présence de particules solides qui auraient été créées en phase homogène. D'un point de vue chimique, le revêtement est la combinaison d'un réseau de polyphosphates inorganiques issu du monomère initial et d'une composante d'hydrocarbures oxygénés. L'incorporation de groupements azotés provenant du gaz plasmagène d'azote utilisé est également à noter. Ce dépôt peut être considéré comme faisant partie d'une nouvelle famille de revêtements organophosphorés. À la vue des résultats que nous venons d'obtenir, il est intéressant de proposer et discuter un mécanisme de croissance possible de la couche mince, objet du prochain paragraphe.

2.2.3. Mécanisme de croissance du dépôt

Nous avons vu que trois principales structures chimiques composent la couche mince de ppTEP (Figure 3-10). Afin de pouvoir comprendre le mécanisme de croissance de notre couche mince, nous avons d'abord voulu déterminer les

phénomènes de dissociation du monomère envisageables dans la décharge plasma. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur plusieurs travaux qui traitent de la fragmentation du TEP à l'aide de la spectrométrie de masse et plus particulièrement en utilisant la dissociation induite par collision (CID, *Collision-induced dissociation*)^{31,32}. Cette technique consiste à faire entrer en collision inélastique des ions incidents (issus de TEP) avec des molécules neutres (Ar dans ce cas). Les ions sont issus de la source d'ionisation qui est couplée au spectromètre de masse. Suites aux nombreuses collisions de ces ions avec l'argon, une partie de leur énergie cinétique est transformée en énergie interne et va mener à la rupture des liaisons les plus faibles et donc à leur fragmentation. Comme présentée sur la Figure 3-11, la molécule protonée TEPH⁺ ([C₆H₁₅PO₄ + H]⁺, $m/z = 183.0$) est isolée puis soumise aux collisions avec le gaz neutre, ce qui va engendrer la formation de trois ions aux masses $m/z = 155.1$, $m/z = 127.1$ et $m/z = 99.1$ (Figure 3-11a), qui correspondent aux fragments de monomères ayant perdu respectivement un, deux ou trois groupements éthyles. Nous pouvons rapprocher l'énergie de collision utilisée qui est de 10 eV à l'énergie des électrons du front d'ionisation d'un streamer. La forte énergie des électrons et leur grande densité dans le volume dans une décharge filamentaire ($> 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) peut donc favoriser la fragmentation du TEP par la perte d'éthyle principalement.

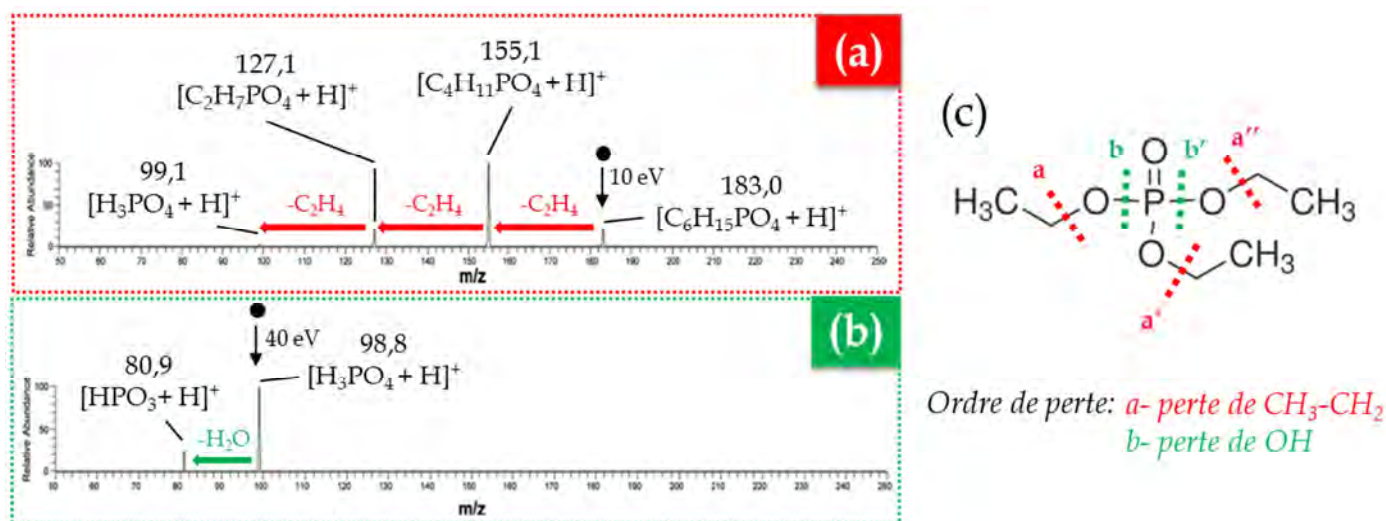


Figure 3-11. Spectres CID de molécules de TEP ionisées par ESI : (a) MS² de l'ion parent TEPH⁺ à une énergie de collision de 10 eV et (b) MS³ de l'ion parent H₄PO₄⁺ à une énergie de collision de 40 eV.

(c) Structure de la molécule de TEP associée aux différents clivages pouvant avoir lieu selon les spectres (a) et (b).

Lorsque l'énergie de collision est plus élevée (40 eV), une perte d'hydroxyle peut même être observée (Figure 3-11b). La Figure 3-11c résume les principales ruptures

de liaisons pouvant donc avoir lieu. Deux types de liaisons différentes peuvent être dissociés au sein du monomère. Le premier phénomène concerne le clivage de la liaison C-O ($E_{\text{liaison C-O}} = 3.8 \text{ eV}$) et la perte de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (-28 Da) (Figure 3-11c : rupture homolytique a ; a' ; a'') suivi du transfert d'un proton sur l'oxygène (passage d'un groupement éthoxy à hydroxyle). La seconde rupture possible correspond à la perte d'hydroxyles (b ; b') si les conditions sont plus agressives. En corrélant les mécanismes de dissociation que nous venons d'exposer avec notre chimie de surface, il est possible de proposer un mécanisme de croissance permettant la formation de notre couche mince (Figure 3-12).

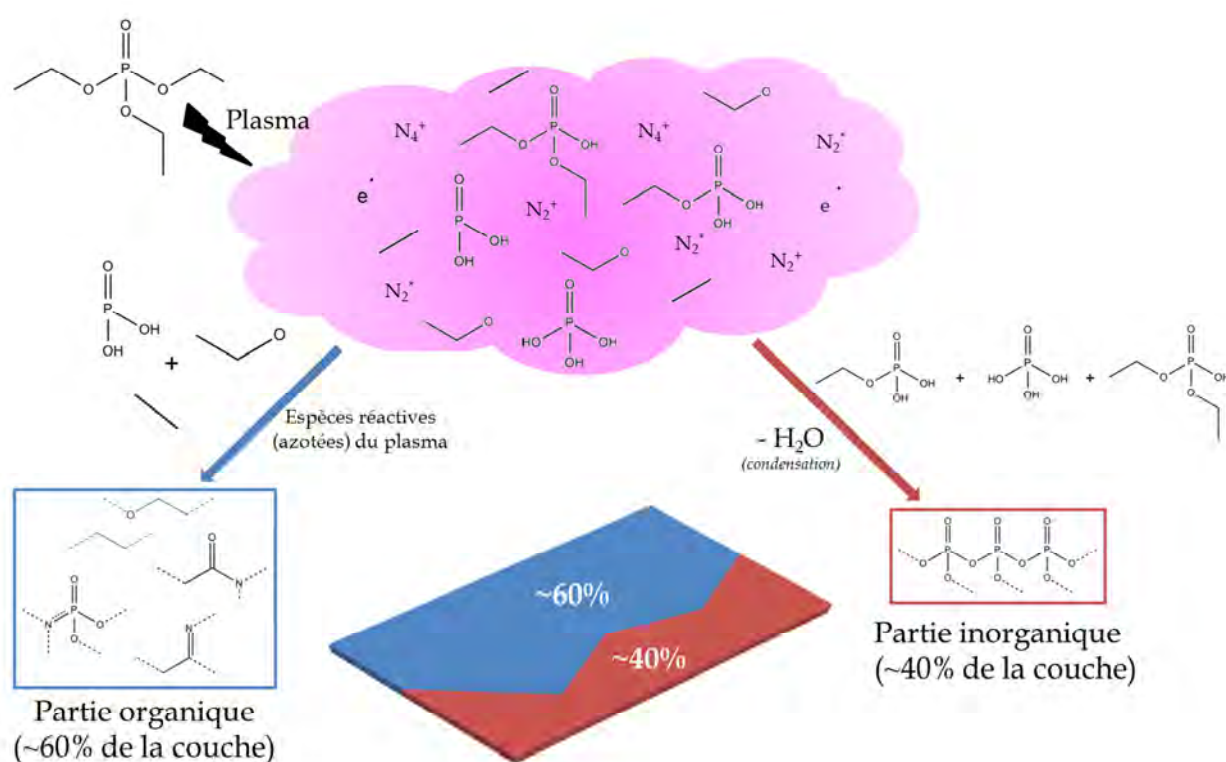


Figure 3-12. Mécanismes proposés pour décrire la croissance du revêtement polymère plasma TEP.

En résumé, la dissociation du monomère (TEP) dans la décharge azote et/ou sur le substrat, mène à différents fragments que nous venons de détailler. Suite à cette décomposition, les différents éléments phosphatés peuvent se condenser pour former un réseau polyphosphate qui constitue la partie inorganique de notre couche. Par ailleurs, les fragments organiques issus du monomère peuvent se recombiner (avec de l'azote certaines fois) pour former des hydrocarbures (azotés ou non), qui représentent la partie organique de notre revêtement.

Les polyphosphates sont des polymères inorganiques connus car présents en grande quantité dans notre corps à travers la molécule d'ATP (Adénosine TriPhosphate) qui est la molécule fournissant l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme de tous les organismes vivants connus. Cette réserve d'énergie de la cellule est libérée lorsque les phosphates présents dans la composition de la molécule s'hydrolysent. Ainsi, les polyphosphates sont réputés pour leur facilité à s'hydrolyser. La prochaine partie va donc s'intéresser à l'étude de la stabilité de nos revêtements plasma et plus particulièrement à leur hydrolyse.

3. Étude de la stabilité du revêtement ppTEP

L'hydrolyse des polyphosphates est un phénomène qui a été étudié plusieurs fois dans la littérature³³⁻³⁵. La réaction générale d'hydrolyse des polyphosphates peut être représentée de la manière suivante (Figure 3-13) :

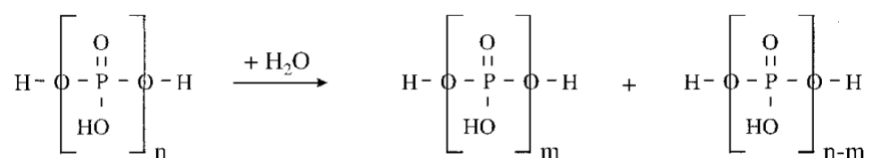


Figure 3-13. Réaction générale de l'hydrolyse d'un polyphosphate³³.

n et m sont des entiers et représentent le nombre de motifs phosphate. n possède un minimum théorique de deux et m doit être plus petit que n avec un minimum de un.

3.1. Mécanisme d'hydrolyse des polyphosphates

Les polyphosphates présentent une faible stabilité hydrolytique. Dans un premier temps, ce sont les liaisons P-O-P au niveau des points de ramification qui vont s'hydrolyser comme représenté Figure 3-14. Cette 1^{ère} hydrolyse va mener à la formation de polyphosphates linéaires pouvant présenter des interactions hydrogènes entre les groupements hydroxyles et phosphonyles³⁶. Si les liaisons de ramification peuvent s'hydrolyser dans des solutions aqueuses neutres, les liaisons linéaires restantes restent quant-à elles intactes, celles-ci étant plus stables.

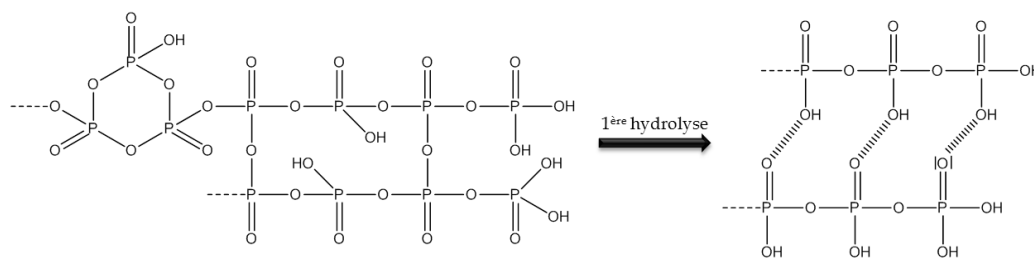


Figure 3-14. Schéma représentant une structure possible de polyphosphate inorganique (comportant une partie linéaire et une partie cyclique) avant et après hydrolyse au niveau des points de ramification.

L'hydrolyse des chaînes linéaires est par contre très largement favorisée si sa réaction est catalysée par un acide. Suite à cette réaction, les polyphosphates mèneront à la formation d'acides phosphoriques. Ainsi, l'énergie d'activation permettant l'hydrolyse des liaisons P-O-P non ramifiées dans un milieu aqueux neutre (E_a^0) est supérieure à $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que l'énergie d'activation de l'hydrolyse catalysé par un acide ($E_a^{\text{H}^+}$) est de $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La Figure 3-15 représente l'allure du diagramme d'énergie potentielle de l'hydrolyse des polyphosphates. L'enthalpie de dissociation des liaisons P-O-P est de $-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les chaînes sont dégradées en leur motif individuel (*i.e.* orthophosphate). Cette réaction est favorisée du point de vue thermodynamique (valeur négative de ΔH° ; réaction exothermique) ce qui signifie que les polyphosphates sont thermodynamiquement instables par rapport à l'acide phosphorique.

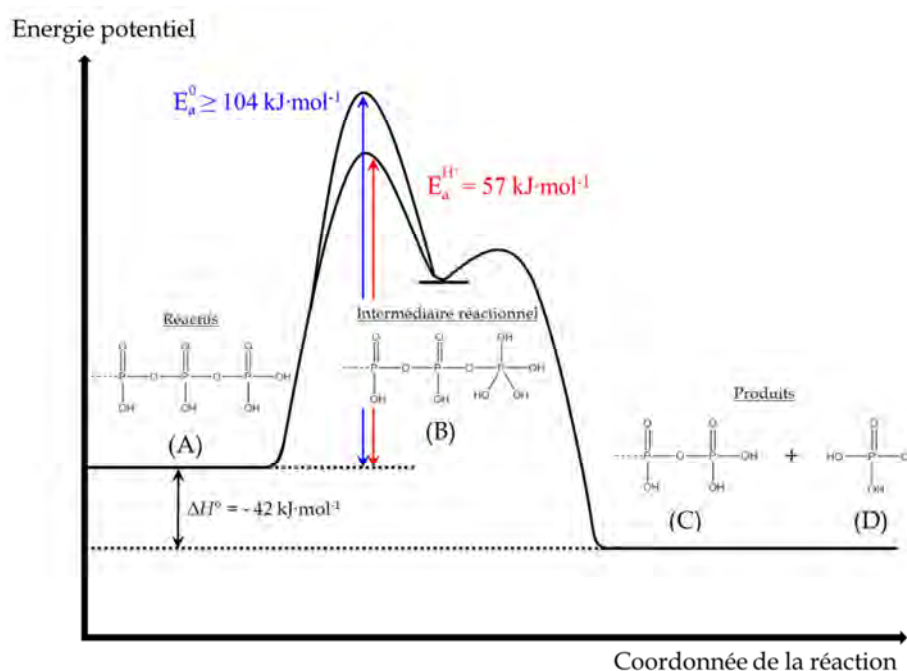


Figure 3-15. Diagramme d'énergie potentielle relatif à la réaction d'hydrolyse des polyphosphates avec et sans catalyse acide.

Nous observons également que la réaction d'hydrolyse des polyphosphates (A) passe par la formation d'un intermédiaire réactionnel (B) avant de mener aux produits finaux (C et D). La formation de cet intermédiaire suit deux mécanismes réactionnels différents (Figure 3-16) selon que le milieu est neutre ou acide.

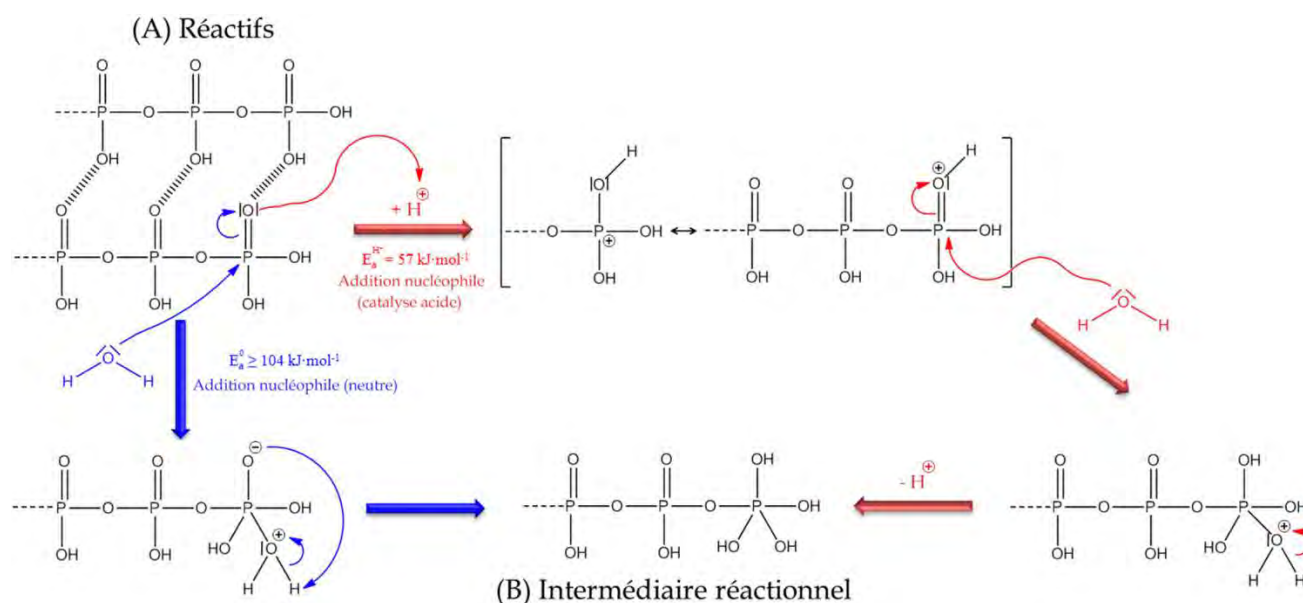


Figure 3-16. Mécanismes réactionnels expliquant la formation de l'intermédiaire réactionnel (B) à partir des réactifs polyphosphates (A) suivant deux voies, l'une en milieu neutre (bleu), l'autre assistée par catalyse acide (rouge).

Dans une solution aqueuse neutre, le polyphosphate est attaqué par l'addition nucléophile de l'eau qui va venir se fixer sur le phosphore. La charge négative induite va alors se stabiliser en récupérant un hydrogène pour mener à la formation de l'intermédiaire réactionnel (B). Dans une solution aqueuse acidifiée, le polymère est activé par la protonation du phosphonyle. L'addition nucléophile de l'eau peut ensuite avoir lieu et l'intermédiaire réactionnel (B) est obtenu après déprotonation. A partir de la formation de cet intermédiaire (B), la réaction d'hydrolyse catalysée ou non suit le même mécanisme (Figure 3-17) et mène à la formation des produits d'hydrolyse (C et D).

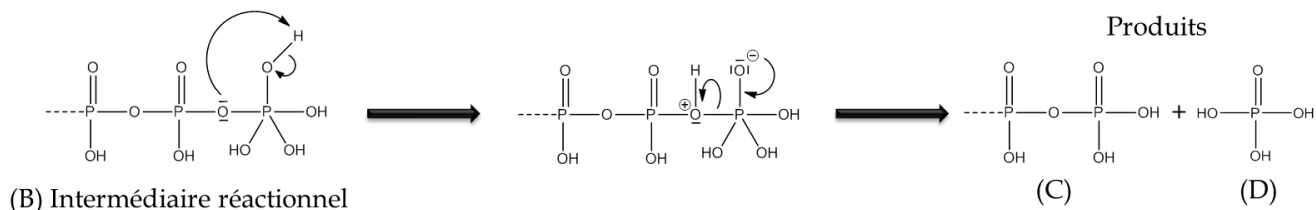


Figure 3-17. Mécanisme réactionnel expliquant la formation des produits d'hydrolyse (C) et (D) à partir de l'intermédiaire réactionnel.

En somme, il existe deux stades d'hydrolyse des polyphosphates inorganiques. La 1^{ère} hydrolyse ayant lieu, se fait au niveau des points de ramification (liaisons P-O-P plus faible). Cette hydrolyse peut avoir lieu en milieu aqueux neutre. La seconde réaction d'hydrolyse concerne les chaînes linéaires de polyphosphates (liaisons P-O-P plus stable) et leur hydrolyse est largement facilitée par catalyse acide (diminution de l'énergie d'activation). À noter également que l'hydrolyse des polyphosphates se passe systématiquement sur les unités de phosphates terminaux et non au milieu d'une chaîne. La particularité de la réaction d'hydrolyse du polyphosphate est sa stabilité hydrolytique qui est fonction du nombre d'unité qui le compose. En effet, un tétraphosphate (4 unités) possède une stabilité inférieure au triphosphate (3 unités), lui-même moins stable que le pyrophosphate (2 unités). Cette décroissance de stabilité en fonction du nombre croissant d'unité est vérifiée jusqu'à dix unités de phosphates, après quoi le principe s'inverse et la stabilité du polyphosphate augmente progressivement avec son nombre d'unité.

Nous allons maintenant étudier les cinétiques d'hydrolyse des polyphosphates présents dans nos couches minces afin de déterminer leur stabilité.

3.2. Étude de la stabilité d'un revêtement ppTEP dans un milieu saturé en vapeur d'eau

Afin d'étudier la stabilité hydrolytique de notre film mince, nous l'avons conservé dans une atmosphère contrôlée en humidité et nous avons ensuite suivi l'évolution temporelle du dépôt par microscopie optique et par spectroscopie infrarouge (FT-IR).

3.2.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt

Nous pouvons observer qu'après 24 heures dans une atmosphère contrôlée saturée en humidité (Humidité Relative = 99% ; Température moyenne = $21.0\text{ °C} \pm 0.5$), le dépôt a fortement réagi et évolué (Figure 3-18).

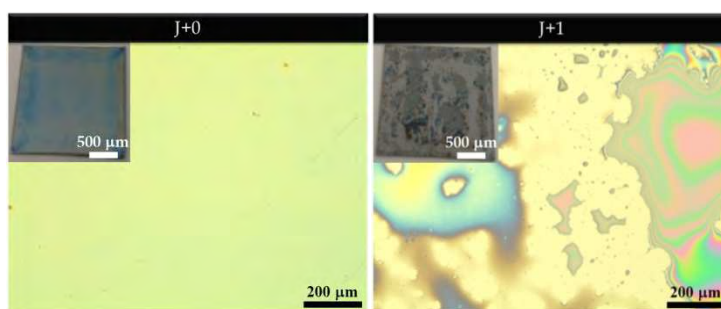


Figure 3-18. Photographies (encadrés en haut à gauche) et clichés obtenus par microscopie optique, du même dépôt avant vieillissement (gauche, jour du dépôt) et après un jour de stockage dans une atmosphère saturée en humidité (droit, jour+1).

Initialement, la couche mince présente un aspect uniforme et suite à son exposition, le revêtement est devenu totalement inhomogène et il se présente alors sous forme de « flaques ». Comme nous l'avons expliqué précédemment, le dépôt est sensible à l'hydrolyse car constitué de réseaux polyphosphates. La Figure 3-19 illustre la réaction possible ayant pu mener à ce vieillissement de la couche mince.

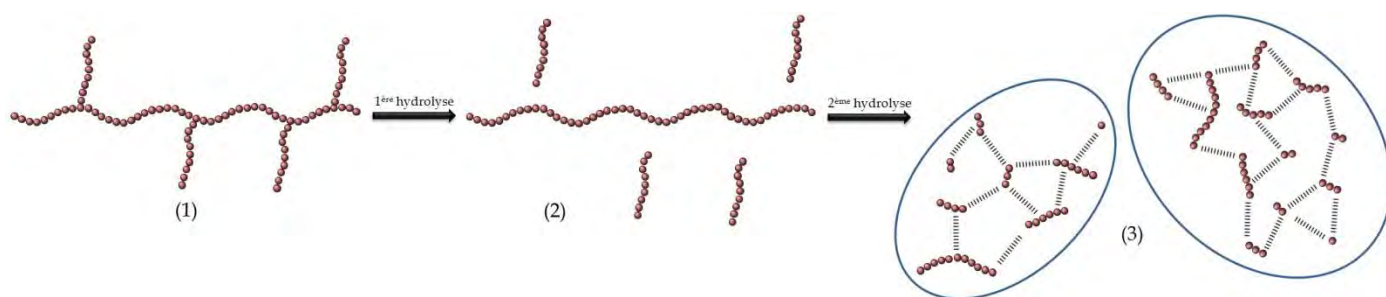


Figure 3-19. Schéma proposé représentant la première hydrolyse ayant lieu sur les polyphosphates (1) aux niveaux des points de ramifications, puis la seconde hydrolyse des polyphosphates linéaires (2) qui *in fine* permet la formation de « flaques » (3) comprenant différentes tailles de chaînes de phosphates et présentant une forte interaction dipolaire entre ses fragments.

Après les deux stades d'hydrolyse, les courtes chaînes de phosphates présentes sur le substrat vont alors se rassembler sous l'effet des liaisons hydrogènes, permettant ainsi la formation d'amas de phosphates qui vont former les « flaques » observées en Figure 3-18. Par ailleurs, nous avons précisé précédemment que la 2^{ème} étape d'hydrolyse (2) est réalisable préférentiellement en milieu acide. Si notre revêtement présente des réseaux polyphosphates, n'oublions pas qu'il est largement envisageable que des monophosphates soient également présents dans notre couche (comme observé par RMN ³¹P, Figure 3-9), ceux-ci pouvant donc mener à la formation d'acide phosphorique. De même, il est probable que les entités décrochées de la chaîne linéaire de polyphosphate suite à la 1^{ère} hydrolyse soient des

monophosphates, permettant là aussi la présence d'acide phosphorique. De plus, il n'est pas à exclure la possibilité que des molécules de TEP présentes dans le revêtement puissent être solubilisées en phase aqueuse, intervenant ainsi également dans le vieillissement du dépôt. Enfin, il est important de rappeler que notre substrat pour cette étude est un wafer de silicium. Or, il est connu que les liaisons Si-O-P sont hydrolytiquement instables (même dans des conditions neutres)³⁷. De ce fait, si nous imaginons que le greffage de la première monocouche de dépôt sur le substrat se fait en partie par le phosphate (hétérocondensation Si-OH/P-OH), la liaison Si-O-P formée peut alors facilement être hydrolysée et peut expliquer le phénomène de démouillage visqueux observé.

3.2.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR

Nous avons suivi l'hydrolyse des polyphosphates par spectroscopie infrarouge (FT-IR) en contrôlant la bande $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ caractéristique des polyphosphates et la bande attribuée à l'élongation symétrique de la liaison P-O ($\nu_s(\text{P-O})$) dans P-OH qui représente donc le produit de la rupture de la liaison P-O-P. Nos mesures sont réalisées en mode transmission, ce qui signifie que l'intensité des bandes est proportionnelle à la quantité de groupements concernés. Précisons également que les mesures ont été effectuées sur les « flaques » dans les cas où le revêtement a vieilli. En-dehors de ces « flaques » il ne reste plus de dépôt, mettant en avant l'hydrolyse probable des liaisons Si-O-P qui explique entre autre le phénomène de démouillage observé (Figure 3-18).

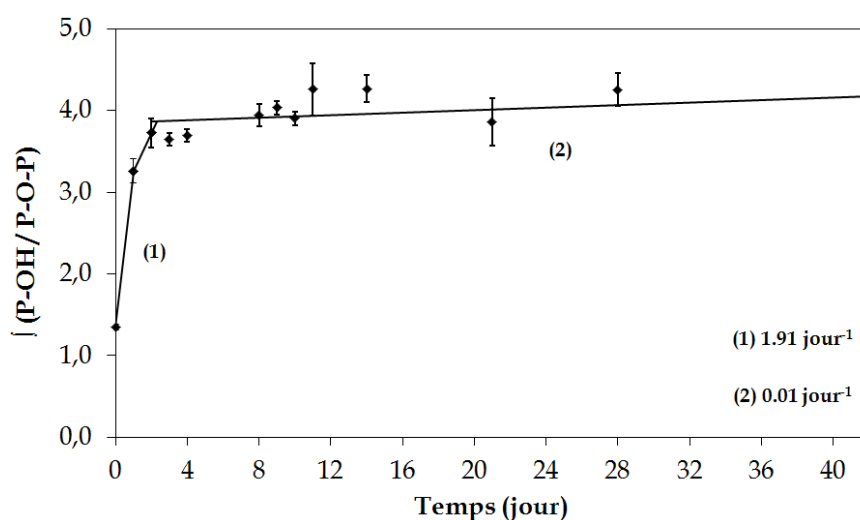


Figure 3-20. Évolution de l'aire du pic assigné à l'élongation symétrique de la liaison P-O dans P-OH ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à l'aire du pic attribué à l'élongation asymétrique de la liaison P-O-P ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) pour le dépôt stocké dans un milieu saturé en humidité.

Nous pouvons observer une forte croissance (1.91 jour^{-1}) dès le premier jour de vieillissement. Par la suite, la cinétique d'hydrolyse du revêtement diminue rapidement pour atteindre une stabilité (cinétique quasi-nulle) dès le 3^{ème} jour d'exposition. Cette évolution de cinétique nous indique que le dépôt est réellement très sensible à l'humidité car 73% de l'augmentation totale du ratio Γ (P-OH/P-O-P) a lieu dans les premières 24h. De plus, nous remarquons que nous ne pouvons pas hydrolyser totalement l'ensemble des polyphosphates car la valeur maximale atteinte est relativement faible. Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène. La première explication serait que seules les liaisons P-O-P au niveau des points de ramification s'hydrolyseraient et que les polyphosphates linéaires plus stables resteraient intacts car notre hydrolyse n'est pas catalysée par un acide. La seconde explication proviendrait du nombre de motifs phosphate qui serait suffisamment important pour stabiliser les longues chaînes de polyphosphates (Section 3.1. du Chapitre 3, stabilité des polyphosphates augmente pour des unités de répétition élevées), permettant ainsi uniquement aux courtes chaînes d'être hydrolysées.

Cette étude permet de simuler en accéléré la réaction d'hydrolyse qui doit avoir lieu dans des conditions ambiantes. Elle nous a permis de mettre en évidence différentes propriétés du dépôt et les mécanismes mis en jeu lors du vieillissement par hydrolyse. La partie qui suit s'intéresse à l'évolution du dépôt dans un environnement ambiant et sous dessiccateur (atmosphère sèche).

3.3. Étude de la stabilité d'un revêtement ppTEP dans des conditions ambiantes et sous dessiccateur

Cette section s'intéresse à l'étude de la cinétique d'hydrolyse de notre film mince dans des conditions plus proches d'un environnement standard afin de pouvoir comparer ses résultats avec ceux de la partie précédente.

3.3.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt

Nous pouvons observer l'évolution de l'aspect du revêtement dans deux atmosphères contrôlées (Figure 3-21, conditions ambiantes : $HR = 43\% \pm 5$; $T = 22.5^\circ\text{C} \pm 0.5$ ou sous dessiccateur : $T = 22.5^\circ\text{C} \pm 0.5$; $HR \approx 0\%$). Nous observons que la cinétique de vieillissement de l'aspect du dépôt est bien plus lente que dans le cas

précédent lorsqu'elle est réalisée dans des conditions ambiantes. En effet, nous notons une différence légère à partir de deux semaines avec la formation de « surpiqûres » ou « cratères » indiquant l'amincissement local du film polymère plasma suite à son hydrolyse et/ou son démouillage.

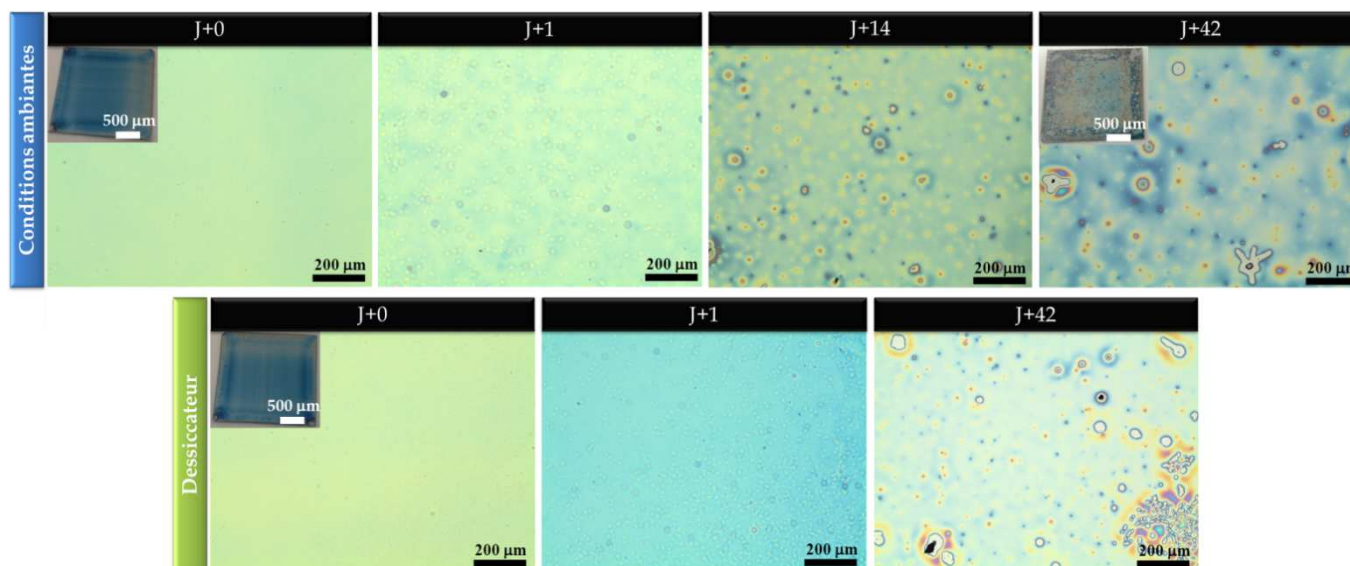


Figure 3-21. Clichés obtenus par microscopie optique du même dépôt avant vieillissement (J+0, jour du dépôt) et après plusieurs jours de stockage dans des conditions ambiantes (en haut) et dans un dessiccateur (en bas). Les photographies des échantillons avant et après vieillissement sont ajoutées pour avoir une meilleure représentation.

En comparaison, un dépôt similaire placé dans un dessiccateur en atmosphère sèche présente une évolution encore plus limitée.

3.3.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR

De la même manière que dans l'étude de stabilité réalisée en milieu saturé en humidité, nous avons voulu quantifier la cinétique d'hydrolyse des polyphosphates dans les conditions ambiantes de température ($22.5^{\circ}\text{C} \pm 0.5$) et d'humidité relative ($43\% \pm 5$) (Figure 3-22). L'étude sous dessiccateur a été menée pour mieux discriminer l'influence de l'humidité présente dans l'atmosphère sur le dépôt.

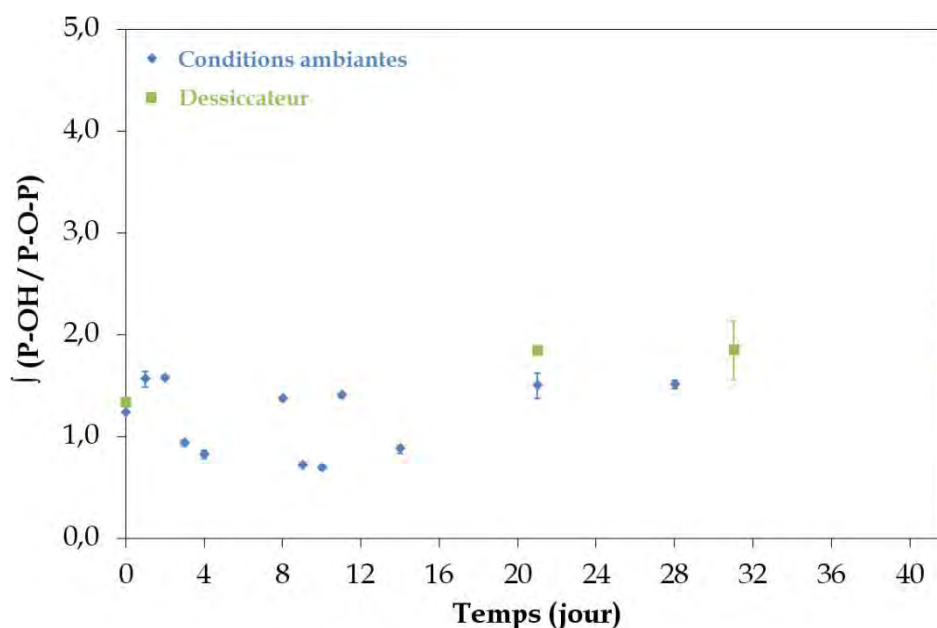


Figure 3-22. Évolution de l'aire du pic assigné à l'élongation symétrique de la liaison P-O dans P-OH ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à l'aire du pic attribué à l'élongation asymétrique de la liaison P-O-P ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) pour le dépôt stocké des conditions ambiantes (losanges bleus) et sous dessiccateur (carrés verts).

Suite au vieillissement dans les conditions ambiantes, nous notons une disparité des valeurs lors des 15 premiers jours. Par ailleurs, nous observons que l'évolution du ratio $I(\text{P-OH}/\text{P-O-P})$ entre le jour du dépôt (J+0; 1.2) et le dernier jour de vieillissement (J+42; 2.3) est 2.4 fois moins importante que l'évolution du ratio correspondant au film stocké dans une atmosphère saturée en humidité (Section 3.2.2.). De plus, lorsque nous plaçons le dépôt sous dessiccateur, nous n'observons qu'une très légère augmentation de ce même ratio. Le film synthétisé présente donc une stabilité sensiblement meilleure lorsqu'il n'est pas soumis à des conditions extrêmes d'humidité. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'en atmosphère ambiante, et encore plus en atmosphère sèche, les faibles évolutions du ratio $I(\text{P-OH}/\text{P-O-P})$ ne sont vraisemblablement pas dues à l'hydrolyse en volume des films mais uniquement à un effet de démouillage en surface. Ce processus bien particulier sera mis en exergue plus précisément encore dans la suite du manuscrit.

4. Conclusions du Chapitre 3

Nous avons pu déterminer des conditions de dépôt qui permettent la croissance d'un revêtement contenant du phosphore et qui possèdent une réticulation telle que la

couche mince présente une consistance « solide ». Les paramètres opérationnels gazeux et électriques ont été ajustés de manière à obtenir le dépôt présentant la meilleure consistance et homogénéité. Par ailleurs, l'utilisation d'un additif oxydant dans la décharge (*i.e.* oxygène) même en très petite quantité (*i.e.* 100 ppm) n'est pas favorable, car elle entraîne vraisemblablement à la formation d'une quantité trop importante de liaisons P-O-P hydrolytiquement instable.

Nous avons ensuite caractérisé la chimie du revêtement obtenu dans les conditions optimisées pour observer que trois principales structures le constituent : un réseau de polyphosphates inorganiques, des groupements hydrocarburés (oxygénés ou non) et des hydrocarbures azotés (potentiellement phosphorés). Un mécanisme de croissance a été proposé afin d'expliquer la formation de ce film mince avec d'une part, la condensation de fragments phosphatés qui donne naissance au réseau inorganique phosphaté et d'autres part la réaction des composés hydrocarburés des fragments du monomère qui réagissent avec les composés réactifs de la décharge d'azote.

Enfin, afin d'établir précisément la stabilité du dépôt, nous avons étudié sa résistance à l'hydrolyse. En nous appuyant sur les connaissances acquises dans la littérature sur l'hydrolyse des polyphosphates en milieu aqueux, nous nous sommes efforcés de comprendre les réactions pouvant expliquer l'évolution temporelle de nos dépôts.

En conclusion, nous avons établi que l'instabilité hydrolytique de nos revêtements provenait de l'hydrolyse des réseaux de polyphosphates qui composent notre film mince. Afin d'améliorer la stabilité de nos revêtements phosphorés, il est nécessaire de modifier le mécanisme de croissance dans le but d'éviter la formation de polyphosphates inorganiques. La première solution envisagée (objet du Chapitre 4) consiste à changer de monomère en conservant le motif phosphate mais en rajoutant une liaison réactive dans sa structure. De cette manière, nous voulons favoriser la croissance d'une couche par la propagation via cette liaison réactive. Ainsi, nous pourrions obtenir un dépôt présentant des motifs phosphates mais en s'affranchissant d'une croissance de polyphosphates.

Références

- (1) D. Price, K. Pyrah, T.R. Hull, G.J. Milnes, J.R. Ebdon, B.J. Hunt, P. Joseph, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 77, 227-233.
- (2) R. Brandenburg, V.A. Maiorov, Y. Golubovskii, H.E. Wagner, J. Behnke, J.F. Behnke, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38, 2187-2197.
- (3) F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 200, 1855-1861.
- (4) N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, *Surface and Coatings Technology* **2010**, 205, 2438-2448.
- (5) R. Maurau, N.D. Boscher, J. Guillot, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 316-323.
- (6) P.L. Girard-Lauriault, P. Desjardins, W.E.S. Unger, A. Lippitz, M.R. Wertheimer, *Plasma Processes and Polymers* **2008**, 5, 631-644.
- (7) C. Sarra-Bournet, N. Gherardi, H. Glénat, G. Laroche, F. Massines, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2010**, 30, 213-239.
- (8) F. Mangolini, A. Rossi, N.D. Spencer, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 5614-5627.
- (9) M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, N.D. Spencer, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 403, 1415-1432.
- (10) A. Pilbáth, I. Bertóti, É. Pfeifer, J. Mink, L. Nyikos, E. Kálmán, *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203, 1182-1192.
- (11) B.C. Smith, publié dans *Infrared Spectral Interpretation : A Systematic Approach*, Taylor & Francis **1998**.
- (12) G. Socrates, publié dans *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts*, Wiley **2001**.
- (13) D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, publié dans *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Elsevier Science **1991**.
- (14) M. Nocun, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 333, 90-94.
- (15) E. Lecoq, D. Duday, S. Bulou, G. Frache, F. Hilt, R. Maurau, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 250-261.
- (16) C. Viornery, Y. Chevolot, D. Léonard, B.O. Aronsson, P. Péchy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, *Langmuir* **2002**, 18, 2582-2589.
- (17) A.L. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2007**, 25, 872-877.

-
- (18) D.J. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2006**, 24, 1179-1184.
- (19) D.J. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2003**, 21, 1133-1138.
- (20) J.C. Ruiz, A. St-Georges-Robillard, C. Thérésy, S. Lerouge, M.R. Wertheimer, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 737-753.
- (21) J.G. Zhou, J. Thompson, J. Cutler, R. Blyth, M. Kasrai, G.M. Bancroft, E. Yamaguchi, *Tribology Letters* **2010**, 39, 101-107.
- (22) G. Beamson, D. Briggs, publié dans *High Resolution XPS of Organic Polymers : The Scienta ESCA300 Database*, Wiley **1992**.
- (23) J.F. Moulder, J. Chastain, publié dans *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy : A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division **1992**.
- (24) E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 4889-4893.
- (25) M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Thermochimica Acta* **2006**, 449, 16-26.
- (26) M. Bugajny, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, *Polymer International* **1999**, 48, 264-270.
- (27) B. Tischendorf, J.U. Otaigbe, J.W. Wiench, M. Pruski, B.C. Sales, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 282, 147-158.
- (28) J.W. Wiench, M. Pruski, B. Tischendorf, J.U. Otaigbe, B.C. Sales, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263, 101-110.
- (29) G. Walter, U. Hoppe, J. Vogel, G. Carl, P. Hartmann, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 333, 252-262.
- (30) N. Rabasso, publié dans *Chimie Organique : Hétéroéléments, Stratégies de synthèse et Chimie Organométallique*, De Boeck **2006**.
- (31) A.J. Bell, D. Despeyroux, J. Murrell, P. Watts, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, 165-166, 533-550.
- (32) A. Schwarzenberg, F. Ichou, R.B. Cole, X. Huron-Mandard, C. Junot, D. Lesage, J.C. Tabet, *Journal of Mass Spectrometry* **2013**, 48, 576-586.
- (33) H.J. De Jager, A.M. Heyns, *Applied Spectroscopy* **1998**, 52, 808-814.
- (34) H.J. De Jager, A.M. Heyns, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 2838-2841.
- (35) H.J. De Jager, L.C. Prinsloo, *Thermochimica Acta* **2001**, 376, 187-196.
- (36) S. Wang, J.I. Qing, C.N. Tchatchoua, A.R. Shultz, J.E. McGrath, *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **1999**, 37, 1849-1862.

- (37) P.H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 3761-3768.

Chapitre 4

Étude des mécanismes de dépôt de polymères plasma à partir du monomère DiÉthylAllylPhosphate (DEAP)

Introduction

Ce chapitre s'articule autour d'une nouvelle stratégie de polymérisation plasma afin de permettre le dépôt d'un revêtement phosphoré ne présentant plus les problèmes de stabilité hydrolytique soulevés dans le chapitre précédent. Nous nous sommes consacrés à l'utilisation d'un nouveau monomère que nous allons étudier selon différents axes.

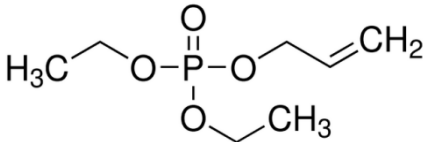
Le premier s'intéresse à la croissance d'un film à partir du nouveau précurseur mais selon les mêmes conditions expérimentales utilisées précédemment.

Par la suite, nous allons développer une nouvelle gamme de polymères plasma en utilisant le principe de pulsation de la décharge. Cette technique, associée au changement de différents paramètres électriques et gazeux, va permettre d'élargir le spectre de composition des polymères plasma, menant à la découverte de nouveaux mécanismes de croissance de couches minces phosphorés et à l'amélioration de leurs stabilités dans des cas précis.

1. Intérêt du changement de monomère

Au vu des mécanismes d'hydrolyse des polyphosphates inorganiques, nous avons décidé de changer de précurseur afin de promouvoir un mécanisme de polymérisation alternatif permettant d'éviter leur formation. Nous avons ainsi choisi un monomère structurellement similaire au TEP mais possédant une fonctionnalité supplémentaire pouvant privilégier une croissance différente. Le DiÉthylAllylPhosphate (DEAP, Tableau 4-1) possède une fonctionnalité allyle qui pourrait permettre une croissance majoritaire par l'activation de la double liaison (plus réactive) sans atteindre à l'intégrité du motif phosphate (propriétés du phosphate intact et limitation des phénomènes de condensation menant à la formation de polyphosphates inorganiques).

Tableau 4-1. Propriétés physico-chimiques du DiÉthylAllylPhosphate (DEAP).

DiÉthylAllylPhosphate (DEAP)	
Structure chimique	
Formule moléculaire	C ₇ H ₁₅ O ₄ P
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	194.17
Densité (g·cm ⁻³)	1.09 (25°C)
Point de fusion (°C)	-
Pression de vapeur (hPa)	0.1 (± 0.05) ^[a]
Pureté (%)	98
Pictogramme	-

[a] Valeur empirique (cf. Chapitre 2)

Du point de vue de sa réactivité, la fonction allyle se comporte différemment des autres monomères hydrocarburés insaturés présentant des liaisons de type alcène. En effet, par les procédés en voie liquide, la polymérisation radicalaire de ces monomères allyliques a pour caractéristique une tendance à moins polymériser que leur analogue vinylique et à former des produits avec un plus faible degré de polymérisation. Cette faible propagation des chaînes est due aux phénomènes de transfert de chaîne au monomère¹⁻³. Ces réactions conduisent à l'interruption de la

croissance des macromolécules via la capture d'un de ses hydrogènes par le monomère allylique (Figure 4-1).

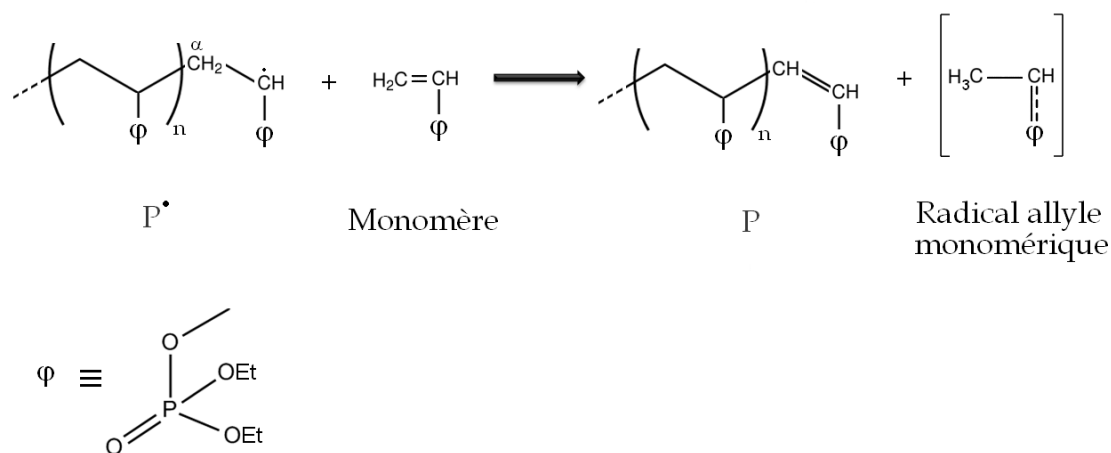


Figure 4-1. Schéma représentant le transfert de chaîne au monomère avec la capture, par le monomère, de l'hydrogène attaché au carbone en alpha du carbone portant le radical de la macromolécule en propagation (P). Cette réaction mène à la formation d'un oligomère (P) et d'un radical allyle monomérique qui est stabilisé par résonance.

Le radical allyle monomérique résultant est moins actif et/ou à une tendance plus faible à amorcer une nouvelle réaction en chaîne car le radical est stabilisé par résonance et donc sa réactivité s'en retrouve amoindrie. C'est pour cette raison que les réactions en chaîne ont tendance à être arrêtées plus tôt menant à des degrés de polymérisation plus faible. Néanmoins, dans le cas d'une décharge plasma, nous avons considéré des critères un peu différents. La fonction allyle a ainsi été préférée afin de limiter les possibles effets d'encombrements stériques au détriment d'un degré de polymérisation élevé. En effet, le phosphate est un gros élément en comparaison à ses substituants (*i.e.* éthoxy) et il a donc été jugé préférable d'isoler cette double liaison réactive afin de la rendre plus accessible aux espèces réactives du plasma. Afin de déterminer les règles de fragmentation du DEAP, nous avons étudié ses mécanismes de dissociation. Nous avons procédé comme précédemment, avec le TEP, en réalisant une analyse par spectrométrie de masse en tandem des vapeurs du DEAP (la cellule de collision utilisée (CID) opère avec l'azote comme gaz neutre). En s'intéressant au spectre de masse MS/MS (Figure 4-2), nous pouvons remarquer que la voie de fragmentation préférentielle a lieu par la perte des groupements éthyloxy, et que le groupement allyle n'a pas tendance à quitter la structure du monomère. Il semble que la liaison C-O reliant le phosphate à l'allyle est plus difficile à fragmenter

que celles des groupements éthyles. Cette observation est très intéressante car la fonction allyle serait moins en proie à être séparée du motif phosphate, ce qui permettrait d'envisager une réaction par la double liaison. Le Tableau 4-2 résume les énergies de liaisons des principaux groupements nous concernant.

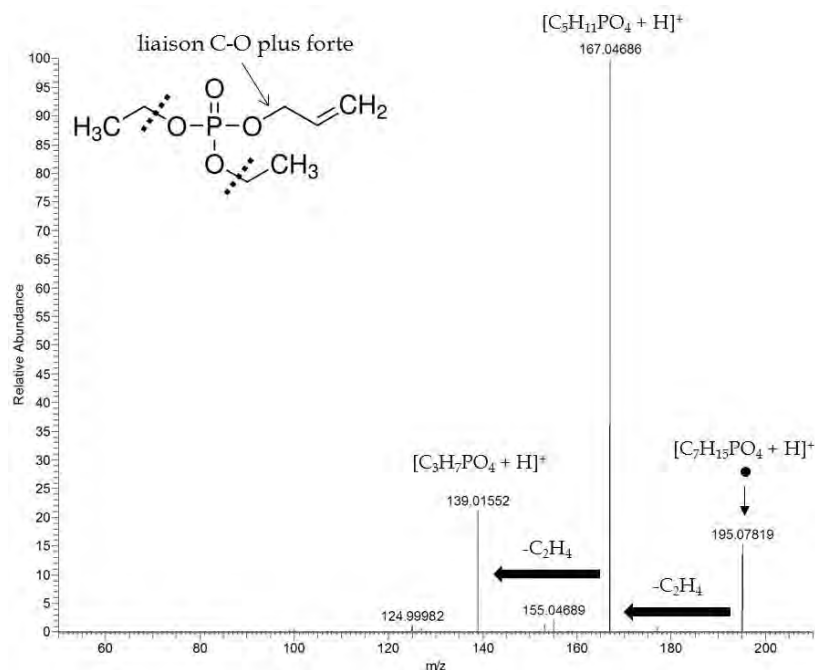


Figure 4-2. Spectre de masse DART MS/MS de l'ion parent DEAP protoné obtenu après collision ($E=10$ eV) et montrant la perte des groupements éthyles comme voie de dissociation préférentielle.

Tableau 4-2. Bilan énergétique associé aux liaisons simples et multiples présentes dans le DEAP.

Liaison	Énergie de liaison (kcal·mol ⁻¹)	Énergie de liaison (eV)	Référence
P=O	197	8.6	
C=O	173-181	7.7	
C=C	~144	6.3	
P-O	142	6.2	
C-H	~100	4.3	4,5
C-O	85-91	3.8	
C-C (σ)	~83	3.6	
C-C (π)	~60	2.6	

Finalement, quelques travaux ont déjà traités de l'utilisation du monomère DEAP afin de promouvoir un effet retardateur de flammes^{6,7}. Dans un premier cas, le DEAP

a été polymérisé en voie humide et incorporé comme additif à deux types de matériaux, le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) et le poly(styrène) (PS). La production d'un char a été observée, vraisemblablement via la formation d'acide phosphorique. Dans un second cas, le DEAP a été imprégné dans du bois d'hévéa en présence de styrène et d'un amorceur (AIBN) afin de permettre l'incorporation du copolymère PDEAP/PS. Ce composé a permis de diminuer la valeur de LOI et a également mené à la formation d'un char. Ainsi, l'utilisation du PDEAP (poly(diéthylallylphosphate)) peut permettre de favoriser un effet retardateur de flammes lorsqu'il est utilisé en tant qu'additif dans différents types de matériaux, à travers la formation d'acide phosphorique. Une dernière étude, déjà répertoriée dans le Chapitre 1, relate l'élaboration d'un dépôt à partir du DEAP par PECVD basse pression⁸. La surface ainsi créée présenterait essentiellement des groupements P-O-C, P-OH et PH₃ (phosphine).

La partie qui suit s'attache à étudier le dépôt de films polymères plasma minces à la pression atmosphérique à partir du DEAP. Nous allons déterminer les mécanismes de croissance mis en jeu et tester la stabilité de ces nouveaux revêtements.

2. Étude préliminaire

Cette étude va permettre d'appréhender le comportement du DEAP dans une décharge plasma selon les mêmes conditions optimisées utilisées avec le TEP (dépôt en dynamique, puissance dissipée dans la décharge égale à 1 W·cm⁻², N₂ pur comme gaz de dilution, 10 ppm de monomère).

Nous pouvons observer que le dépôt formé à partir du DEAP présente manifestement les mêmes groupements fonctionnels que le revêtement réalisé à partir de TEP (Figure 4-3).

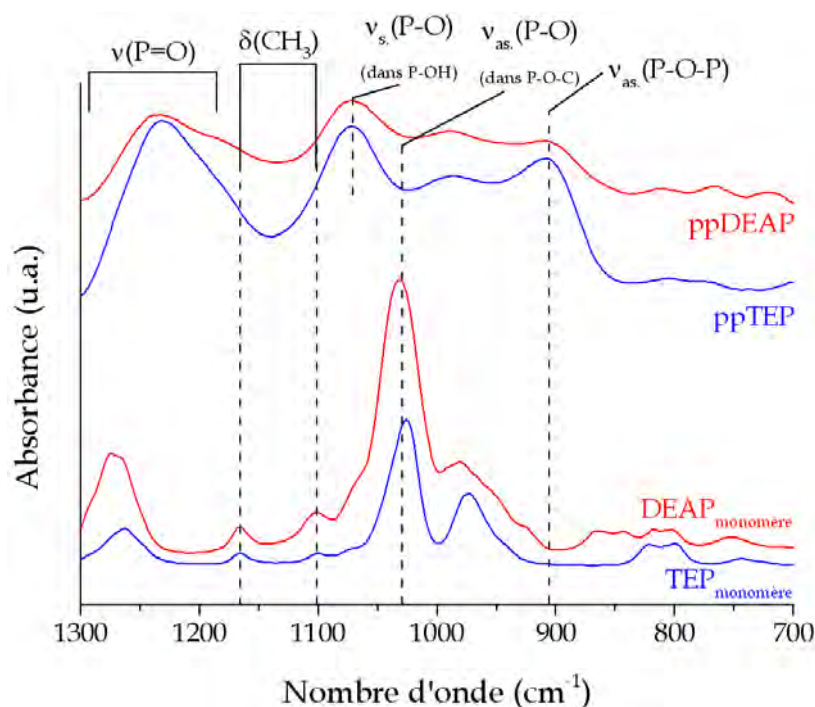


Figure 4-3. Spectres FT-IR des revêtements ppTEP et ppDEAP réalisés dans les mêmes conditions plasmas. Le spectre de leur monomère respectif est associé à titre de comparaison.

Nous pouvons notamment observer la formation de liaisons P-O-P, témoin de la présence probable d'un réseau polyphosphate. De même, en comparaison à son monomère DEAP, la concentration relative en carbone du revêtement ppDEAP a clairement chuté au profit de l'oxygène avec une quantité importante d'azote qui se trouve une nouvelle fois intégrée dans le dépôt (Figure 4-4, Tableau 4-3). La quantité de phosphore a également progressé. Ces évolutions sont similaires à celles de TEP et ppTEP discutées dans le chapitre précédent.

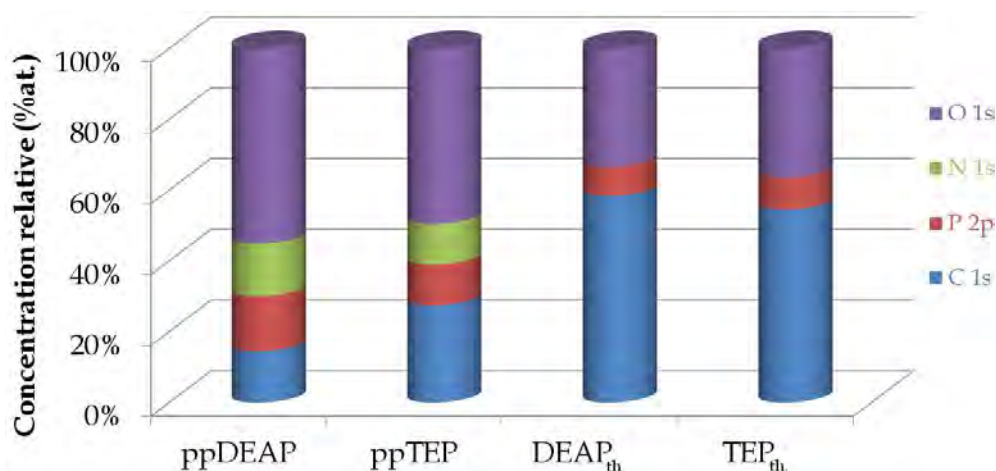


Figure 4-4. Comparaison de la concentration relative élémentaire de DEAP, TEP et des revêtements déposés à partir de ces derniers.

Tableau 4-3. Concentrations relatives élémentaires des revêtements ppDEAP et ppTEP, et de leur monomère, obtenues par XPS.

	Concentration élémentaire (%at.)			
	O 1s	N 1s	C 1s	P 2p
ppDEAP	55 (±3)	15 (±2)	15 (±2)	16 (±1)
ppTEP	50 (±4)	12 (±2)	26 (±4)	12 (±1)
DEAP _{th.}	33.3	0	58.3	8.3
TEP _{th.}	36.4	0	54.5	9.1

Enfin, dans le but de confirmer que nous sommes bien en présence d'un dépôt ppDEAP présentant une structure chimique similaire à celle de ppTEP, nous avons analysé notre revêtement par spectrométrie de masse (ToF-SIMS) et RMN du solide (³¹P et ¹³C). Le spectre ToF-SIMS des ions négatifs (Figure 4-5) est dominé par des ions phosphates, et plus particulièrement par les fragments associés au réseau polyphosphate (*i.e.* P₂O₅H⁻, P₂O₆H⁻, P₂O₇H₃⁻, P₃O₈H₂⁻, P₃O₉H₂⁻ et P₃O₁₀H₄⁻).

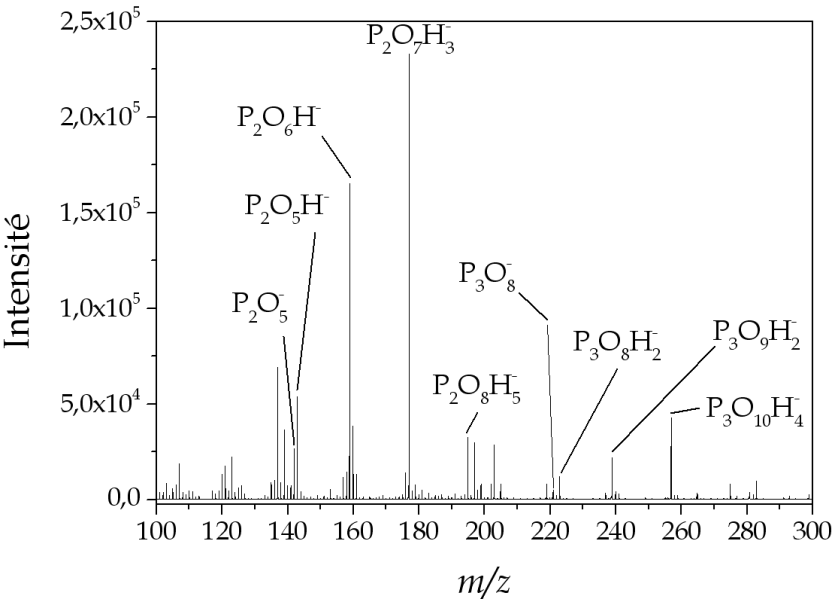


Figure 4-5. Spectre ToF-SIMS des ions négatifs pour les fragments de hautes masses.

Nous pouvons confirmer la présence du réseau polyphosphate par l'analyse RMN ³¹P en établissant la présence de trois longueurs de chaînes différentes. En comparant les spectres (a) et (b) de la Figure 4-6, nous distinguons l'apparition des pics Q¹ et Q² respectivement associés aux pyrophosphates (54%) et aux polyphosphates centraux (28%).

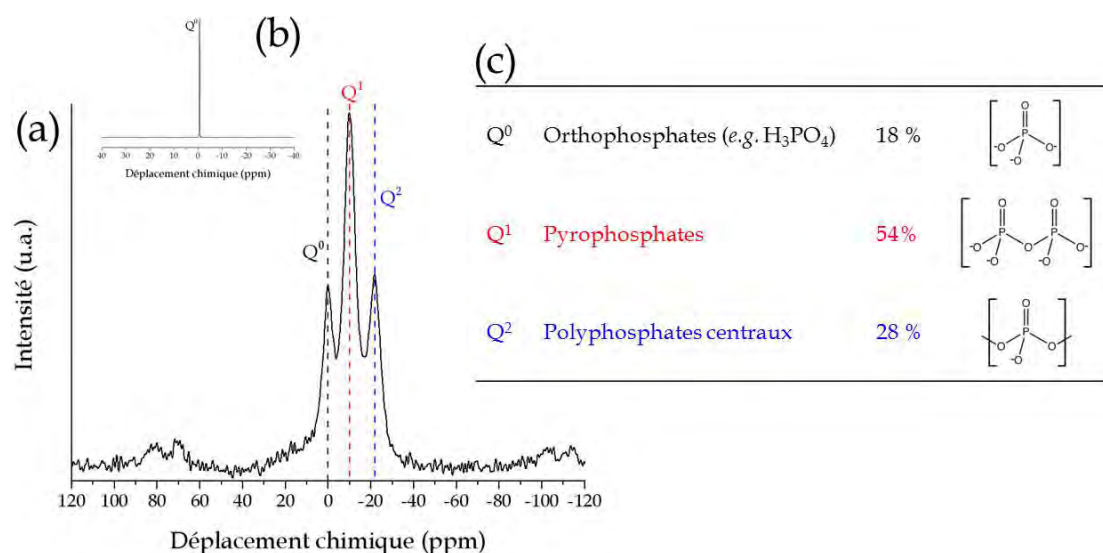


Figure 4-6. Spectres RMN ^{31}P du solide (a) du ppDEAP et (b) du monomère liquide DEAP. Le tableau (c) résume la quantification des différents pics du spectre (a).

Si la présence du réseau polyphosphate est définitivement prouvée, les précédentes analyses ne permettent pas une mise en évidence d'une éventuelle réaction via la liaison allyle. Nous avons donc voulu caractériser plus précisément la structure chimique carbonée de notre revêtement en utilisant l'analyse par RMN du solide ^{13}C . La comparaison est faite avec le monomère liquide. Après avoir établi la structure chimique du monomère (Figure 4-7a,b,c,d) nous pouvons comparer le spectre du carbone 13 du DEAP avec celui du ppDEAP (Figure 4-7e). Principalement, nous observons la présence des carbones aliphatiques et des groupements C-O relatifs aux éthoxy. La présence du groupement allyle est faiblement observée, se confondant presque avec le bruit de fond.

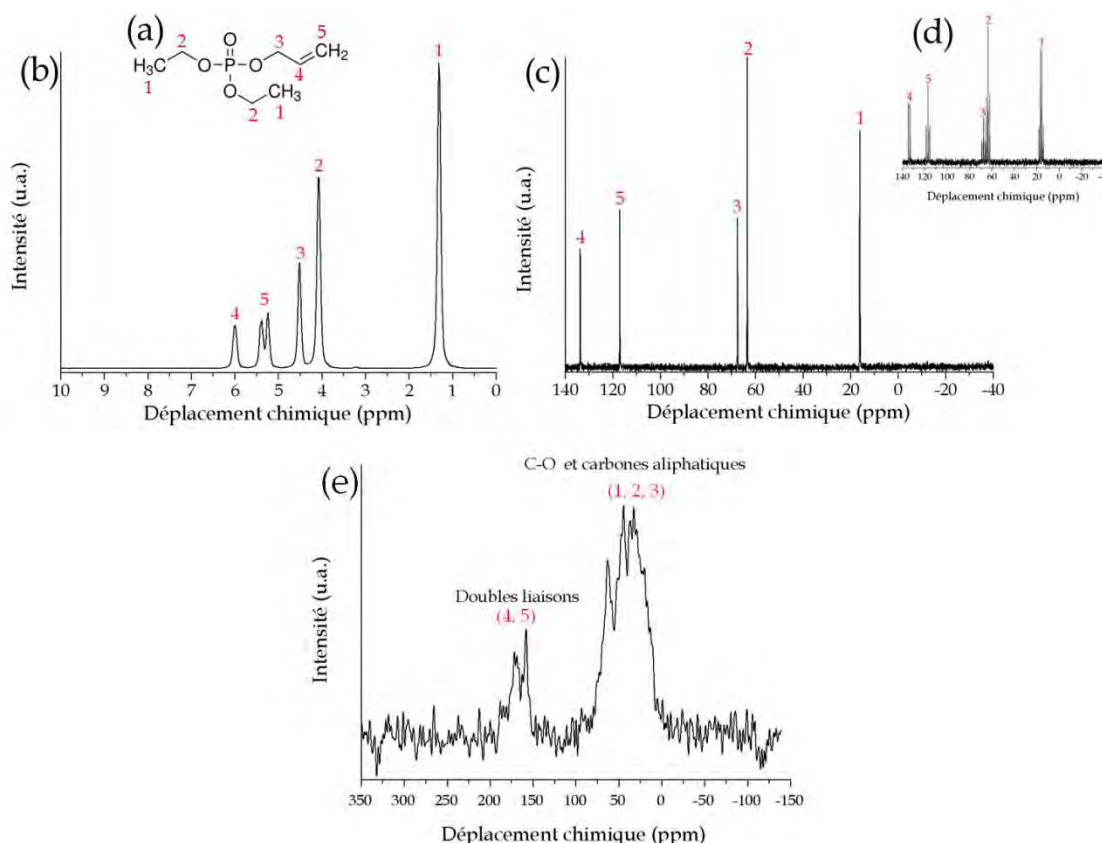


Figure 4-7. Structure chimique du DEAP (a) et spectres RMN du monomère liquide DEAP ¹H (b), ¹³C {¹H} (c) et ¹³C (d). Spectre RMN (MAS) du solide ¹³C de ppDEAP (e).

Finalement, nous pouvons conclure que la chimie du dépôt obtenue avec le monomère DEAP dans les conditions similaires à ceux utilisées avec le TEP ne permet pas réellement de modifier les mécanismes de croissance de la couche mince. Afin de minimiser les effets du plasma sur la dissociation du monomère et favoriser la polymérisation radicalaire via la liaison allyle, le dépôt peut être réalisé dans un mode dit « pulsé », dans lequel le plasma alterne des périodes où il est allumé (t_{ON}) puis éteint (t_{OFF})^{5,9-13}. À basse pression, il a été montré que cette technique permet d'améliorer la rétention de la structure des monomères et préserver ses groupements fonctionnels^{14,15}, notamment lorsque ceux-ci présentent une liaison réactive.

3. Influence de la pulsation de la décharge

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du rapport cyclique sur la formation de polymères plasma phosphatés réalisés à partir du monomère DEAP. Le rapport cyclique (*duty cycle* ou DC, en anglais) correspond au rapport entre le t_{ON} (temps pendant lequel le plasma est allumé) et le temps total d'un cycle $t_{ON} + t_{OFF}$ (t_{OFF}

représentant la période durant laquelle le plasma est éteint) et il est calculé comme détaillé sur la Figure 4-8. Le t_{ON} permet de réguler l'énergie dissipée dans la décharge, la concentration et la nature des espèces activées/fragmentées alors que le t_{OFF} permet la réaction et la propagation des radicaux libres créés ainsi que de certains métastables dont le temps de vie est suffisamment élevé. Nous avons déterminé le temps pendant lequel le gaz injecté va traverser le volume inter-électrodes afin de ne pas allumer le plasma plusieurs fois sur les mêmes molécules présentes en phase gazeuse. Nous voulons ainsi essayer de préserver notre monomère d'une dissociation trop importante menant à la formation de polyphosphates. Pour ce faire, nous allons fixer le t_{OFF} dans le but de permettre au gaz de se renouveler totalement entre chaque cycle impulsif. Nous avons calculé qu'il fallait environ 30 ms pour évacuer le volume de gaz total sous la décharge (cf. Chapitre 2), ce qui signifie que le t_{OFF} est fixé à 30 ms pour l'ensemble de notre étude.

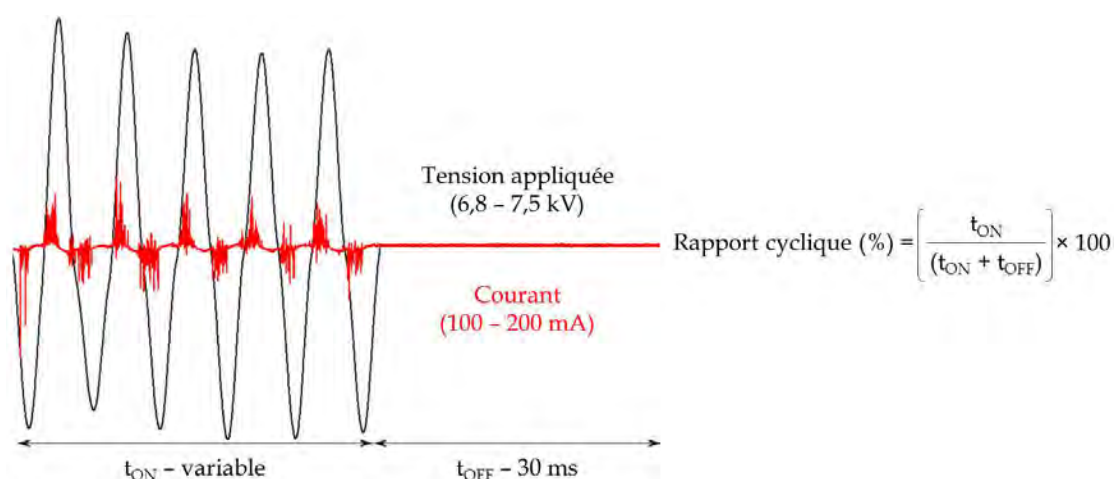


Figure 4-8. Oscillogramme représentant la tension appliquée et le courant mesuré lors d'un cycle de pulsation, ainsi que la formule permettant le calcul du rapport cyclique.

Le plan d'expérience que nous avons mis en place (Tableau 4-4) consiste à modifier le rapport cyclique en adaptant le t_{ON} de 1 ms à 30 ms. Le rapport cyclique égal à 100% correspond à une décharge continue (CW, pas de t_{OFF}).

Tableau 4-4. Conditions utilisées pour l'étude de l'influence de la pulsation de la décharge sur la chimie du dépôt et sur la cinétique de croissance des couches minces.

Rapport cyclique (%)	Pulsation $t_{ON}-t_{OFF}$ (ms)	Densité de puissance ($W \cdot cm^{-2}$)	Fréquence (kHz)	[DEAP] (ppm)	Épaisseur ^[c] (nm)
3	1-30				46
9	3-30				62
25	10-30	1.0 ^[a]	10	10 ^[b]	50
33	15-30				64
40	20-30	(± 0.1)	(± 0.5)	(± 10)	52
50	30-30				57
100	N/A				70

[a] Densité de puissance pendant le t_{ON} pour toutes les conditions ; [b] En considérant une pression de vapeur de 10 Pa (± 10) à 298 K calculée empiriquement ; [c] Épaisseur des revêtements analysés par FT-IR.

Nous pouvons préciser que, quel que soit le rapport cyclique ou la densité de puissance utilisée dans cette étude, nos conditions mènent au dépôt d'un film lisse et visuellement homogène (Figure 4-9).

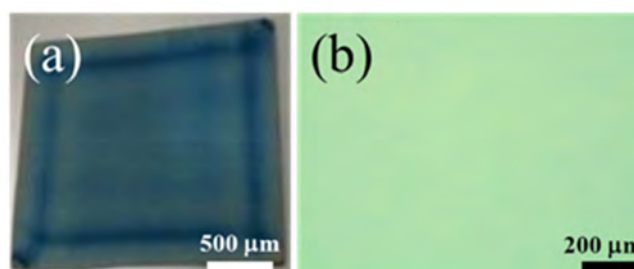


Figure 4-9. (a) Photographie vue du dessus et (b) cliché de microscopie optique, d'un film élaboré avec un DC = 3% et une densité de puissance de $1.0 W \cdot cm^{-2}$.

3.1. Caractérisation chimique des films minces

Dans un premier temps, l'analyse chimique des différents dépôts a été réalisée dans le but de déterminer les mécanismes de dépôts impliqués. La Figure 4-10 représente les spectres FT-IR des dépôts obtenus dans les conditions reportées dans le Tableau 4-4. L'intensité en absorbance a été normalisée à l'épaisseur des dépôts. Le spectre du monomère liquide pur est inclus comme référence et une liste des pics présentant les

absorbances les plus intenses est donnée dans le Tableau disponible dans l'Annexe A. Le spectre correspondant au monomère DEAP présente différents pics dans la région centrée à 3000 cm^{-1} (Figure 4-10b) : l'élongation des groupements saturés C-H (CH_3 , CH_2 et CH) est détectée en-dessous de 3000 cm^{-1} . La bande se situant juste au-dessus de 3000 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C-H de carbones insaturés. Le groupement allyle est visible à 3087 cm^{-1} ($\nu_{\text{as.}}(=\text{CH}_2)$). L'élongation de la double liaison C=C apparaît à 1649 cm^{-1} , ce qui est typique des groupements allyles ou vinyles. Cette bande est souvent un bon indicateur de la présence ou de l'absence de groupements allyles. Malheureusement, comme la double liaison possède des substituants de manière symétrique dans notre cas, l'intensité de la bande d'élongation C=C est vraiment faible dans le spectre du monomère et il ne sera donc pas possible de distinguer sa présence dans les spectres des polymères plasma où les pics ont tendance à s'élargir du fait des effets d'encombrements stériques dus à la faible organisation des molécules. La région $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée aux doublets caractéristiques des vibrations de déformation des groupements éthoxy (*e.g.* $\delta_{\text{s.}}(\text{CH}_3)_{\text{«umbrella»}}=1370\text{ cm}^{-1}$). Les pics apparaissant à 1275 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} sont assignés respectivement aux vibrations $\nu(\text{P}=\text{O})$ et $\delta_{\text{as.}}(\text{CH}_3)_{\text{balancement}}$, présentes dans les esters de phosphates. La bande forte qui apparaît à 1032 cm^{-1} est attribuée à $\nu_{\text{as.}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ et possède une bande additionnelle à 864 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_{\text{s.}}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$.

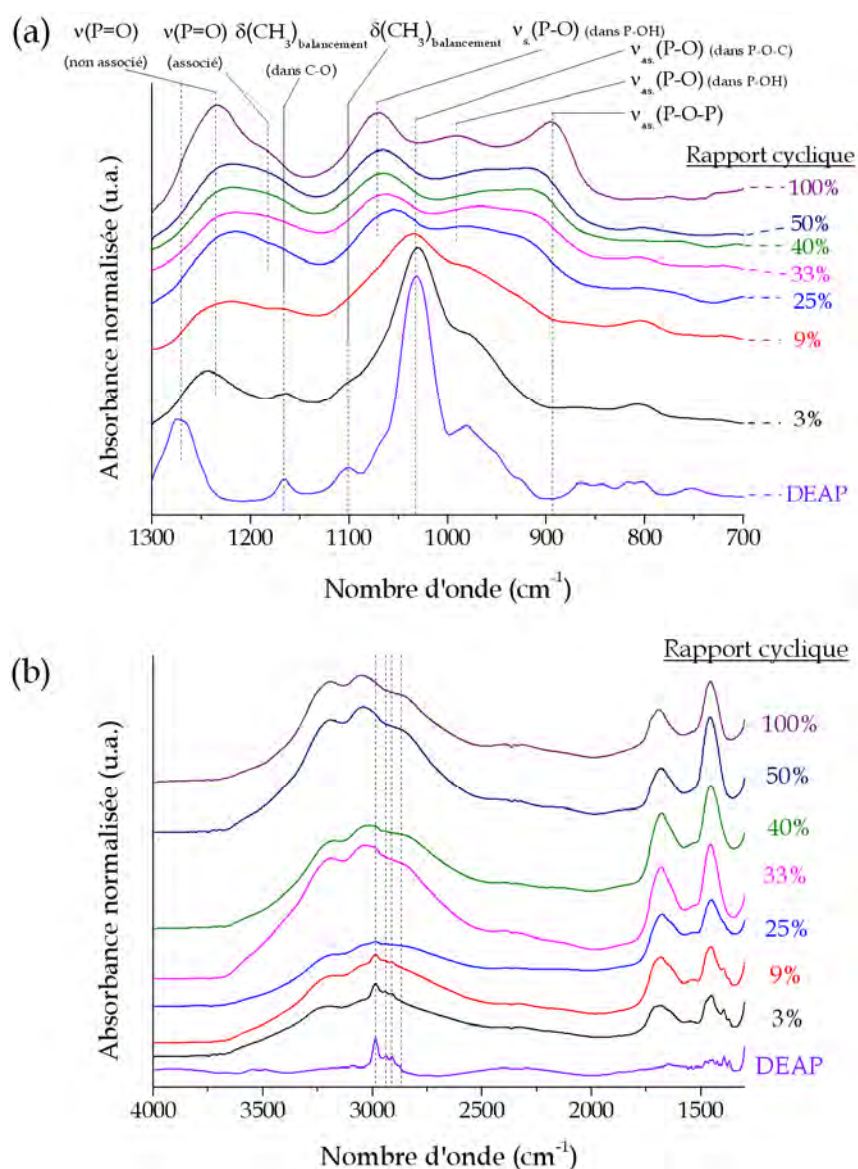


Figure 4-10. Spectres FT-IR du DEAP et des dépôts ppDEAP réalisés selon les conditions reportées dans le Tableau 4-4 dans la région (a) 1300-700 cm^{-1} et (b) 4000-1300 cm^{-1} .

Comme montrée par la Figure 4-10a, la comparaison entre les spectres du monomère liquide et des polymères plasma montre clairement une évolution de la bande d'absorption de la liaison P-O(-C) qui tend à être décalée vers les nombres d'ondes plus élevés avec l'augmentation du t_{ON} . De plus, la bande de vibration d'élongation asymétrique assignée à P-O-P ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) apparaît clairement pour les rapports cycliques les plus élevés. Comme cette bande est caractéristique des polyphosphates inorganiques¹⁶⁻²⁰, il est probable que le déplacement hypsochrome de 1032 cm^{-1} à 1070 cm^{-1} soit relié au caractère plus inorganique des revêtements et corresponde à l'évolution de P-O dans P-O-C et à P-O dans P-OH. L'évolution spécifique des pics

de vibration $\nu(\text{P-O-C})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ montre distinctement que la baisse de la concentration en groupements P-O-C est induite par l'augmentation du t_{ON} jusqu'à atteindre un palier ($\text{DC}=33\%$, $t_{\text{ON}}=15$ ms). Pendant ce temps, la bande d'absorption assignée aux groupements P-O-P apparaît pour un t_{ON} d'environ 15 ms et atteint un palier pour des rapports cycliques supérieurs à 40%. La bande attribuée à P-O-C est toujours observable, montrant qu'un polyphosphate inorganique pur n'est jamais obtenu. La Figure 4-10b montre que l'absorption liée aux liaisons C-H présentes dans le spectre du monomère juste en-dessous de 3000 cm^{-1} , et mise en évidence par les pointillés, est de plus en plus réduite ou superposée à la nouvelle bande large dans les spectres des polymères plasma lorsque le t_{ON} est augmenté. L'apparition de cette large bande entre 2800 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation attribuée aux groupements O-H. Les épaulements observés dans cette même région sont assignés aux vibrations d'élongation des groupements N-H. De plus, la présence de groupements azotés (telles les amines, les amides, les imines ou les oximes) et de composés carboxylés peut aussi être reportée grâce à la bande large autour de 1690 cm^{-1} ²¹. La structure chimique semble donc changer à partir d'un rapport cyclique de 25% environ (disparition des groupements CH_3 et décalage de la bande P-O-C). Ainsi, la pulsation de la décharge agit sur la structure chimique du revêtement en favorisant son caractère soit organique (rapports cycliques faibles) soit inorganique (rapports cycliques élevés). L'environnement organique est constitué principalement de groupements C-H, C-N et/ou C=N(-OH), et de chaînes P-O-C, tandis que le caractère inorganique du film est dû aux polyphosphates et aux produits d'oxydation (*e.g.* carboxyles).

Cette évolution de la chimie est aussi mise en avant par les concentrations atomiques relatives de nos couches minces (*i.e.* C 1s, P 2p, N 1s et O 1s), obtenues par XPS et représentées Figure 4-11.

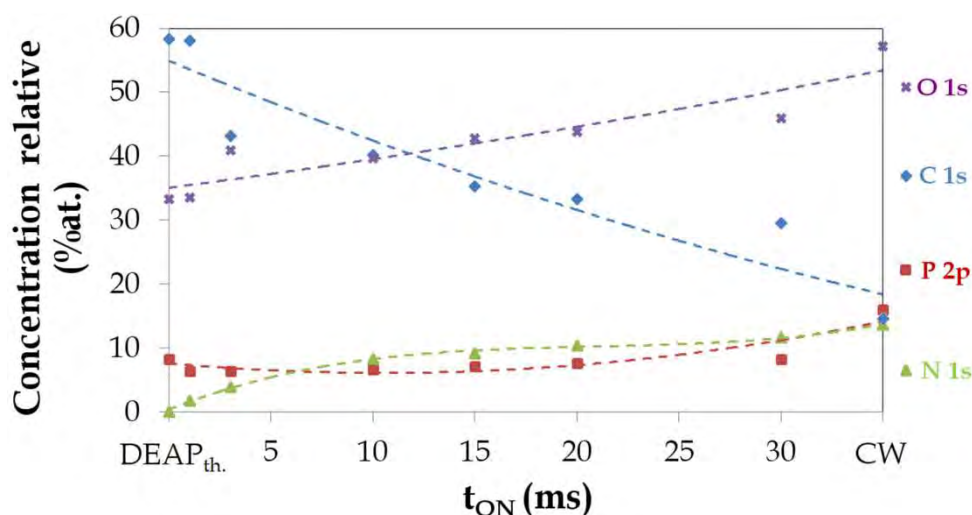


Figure 4-11. Évolution de la concentration atomique relative en fonction du t_{ON} .

La concentration relative en carbone tend à diminuer avec l'augmentation de la durée du t_{ON} , alors que la concentration en oxygène augmente. Pour un t_{ON} de 1 ms, la concentration relative de chaque élément est proche de celle du précurseur, ce qui indiquerait une rétention importante de la structure du monomère. Ceci est en corrélation avec les résultats FT-IR précédents, ce qui confirme l'influence de la pulsation de la décharge sur le caractère organique/inorganique des dépôts. De plus, nous pouvons ajouter que la concentration relative en azote augmente avec le temps d'allumage du plasma. Concernant la quantité de phosphore, il est possible d'augmenter significativement sa concentration relative en travaillant en mode continu (*i.e.* CW ou DC=100%) : ceci est probablement dû à la perte des groupements éthoxy (perte de carbone) et à la formation de polyphosphates (augmentation relative de la quantité d'atomes de phosphore). Puisque la chimie des films minces semble être associée à la transformation des parties organiques, la déconvolution du spectre XPS haute résolution du carbone (C 1s) est étudiée afin de discriminer les différents changements (Figure 4-12).

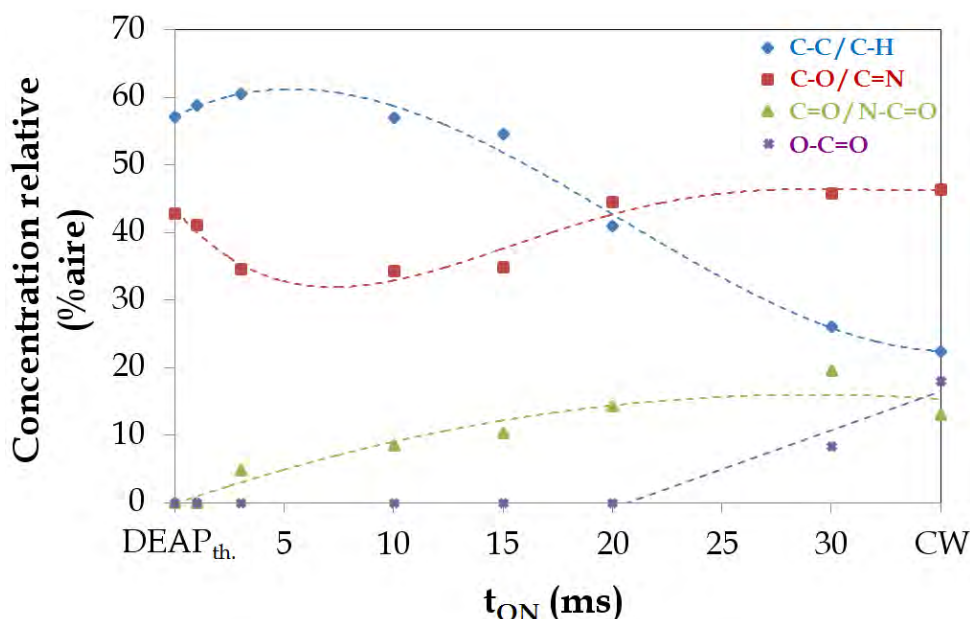


Figure 4-12. Évolution de la concentration des groupements fonctionnels du carbone obtenue par déconvolution du spectre XPS haute résolution des électrons de cœur du carbone (C 1s) pour différents rapports cycliques, à même puissance dissipée ($1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Premièrement, nous remarquons que la contribution attribuée aux groupements fonctionnels C-C/C-H diminue lorsque le t_{ON} augmente, en particulier pour $t_{ON} > 15$ ms. Au contraire, la contribution attribuée aux groupements amide/cétone augmente avec le t_{ON} . De plus, des groupements carboxyles sont identifiés uniquement à partir de rapports cycliques $\geq 50\%$ ($\geq t_{ON} = 30$ ms). Finalement, une contribution attribuée aux imines/oximes apparaît pour tous les dépôts et pourrait être due à la recombinaison de fragments monomériques ainsi qu'à une oxydation partielle des parties organiques (en volume ou à l'extrême surface) après le dépôt.

Par ailleurs, afin de compléter les informations concernant la chimie de nos revêtements, il est intéressant d'avoir un aperçu de la structure des polymères plasma synthétisés. Tous les échantillons présentés et allant de 3% à 100% sont analysés par ToF-SIMS à différents endroits de la surface. Les spectres de masse des ions négatifs ($m/z = 0-200$) obtenus pour chaque film mince sont soumis à une Analyse en Composantes Principales (ACP, ou PCA en anglais pour *Principal Component Analysis*) dans le but de mieux corrélérer le rapport cyclique et l'évolution des fragments moléculaires sans avoir à sélectionner de manière arbitraire les pics. En effet, le ToF-SIMS est une technique qui n'est pas quantitative et qui génère un très grand nombre de pics par spectre. Il est ainsi difficile de sélectionner non arbitrairement des pics afin de déterminer la chimie de nos couches minces et d'en

déduire des évolutions justes et pertinentes. Par ailleurs, il n'existe pas réellement d'équivalents à nos revêtements dans la littérature, ce qui complique la sélection des pics. L'ACP est une méthode d'analyse multi-variable qui permet l'étude statistique de la dépendance (covariance) existant entre différentes variables. L'intérêt d'appliquer cette méthode aux données ToF-SIMS est lié à la possibilité de réduire la dimension de l'ensemble des données, qui consiste en un nombre très important de variables (ions) corrélées, en des composantes plus basiques (dites principales). Ces composantes principales représentent des variables décorrélées qui sont les principales responsables des variations sur l'ensemble des données traitées. Chaque composante principale représente donc une variation commune entre tous les spectres, cette variation pouvant être constituée de plusieurs dizaines de pics. L'ACP appliquée au ToF-SIMS est donc une méthode robuste afin de mettre en avant une ou plusieurs variations différentes entre les spectres. La Figure 4-13 représente l'évolution des individus projetés sur l'axe factoriel 1 (CP1 pour composante principale 1) vs. l'axe factoriel 2 (CP2). Tout d'abord, il est important de préciser que plusieurs acquisitions sont effectuées pour un même échantillon à différents endroits et cela, pour chaque échantillon analysé, dans le but de prendre en compte une éventuelle dispersion des données. La Figure 4-13 révèle que les acquisitions pour chaque condition sont regroupées (au sein des cercles), ce qui indique la très bonne homogénéité de nos dépôts lorsque l'on connaît la sensibilité d'une telle analyse.

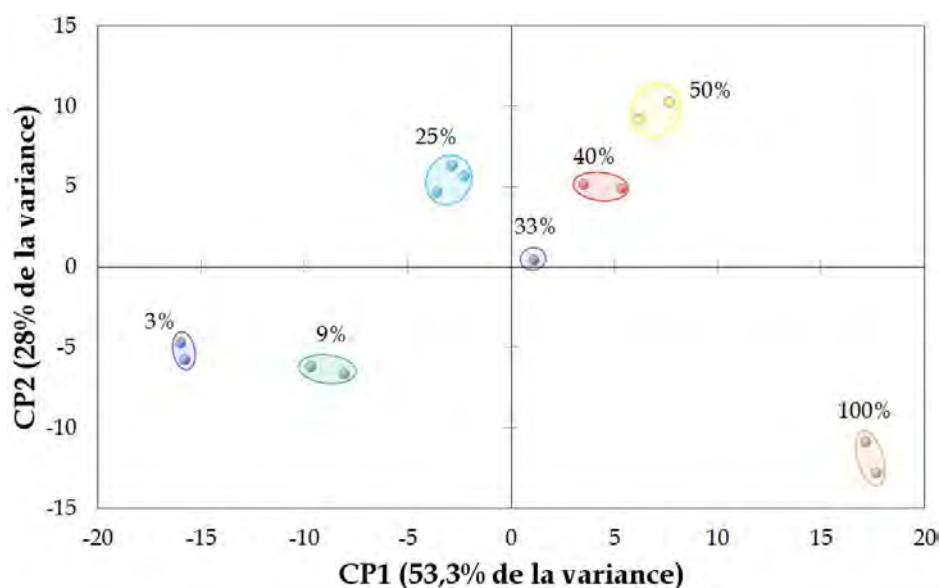


Figure 4-13. Résultats obtenus par analyse en composantes principales d'après les données ToF-SIMS des ions négatifs de tous nos échantillons et présentant la composante principale 1 vs. la composante principale 2.

Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution des données suivant l'axe du facteur 1 (CP1), nous observons que les variations relatives aux fragments moléculaires des spectres de masse sont directement reliées au rapport cyclique, *i.e.* à la modification du caractère organique/inorganique des dépôts. Les pics obtenus pour des rapports cycliques élevés sont caractéristiques d'agglomérats inorganiques de phosphate (*e.g.* $(\text{PO}_3\text{H})_n\text{OH}$), tandis que les pics obtenus pour des rapports cycliques plus faibles correspondent à des fragments d'organophosphates du type $\text{C}_x\text{H}_y\text{PO}_4^-$ (Tableau 4-5).

Tableau 4-5. Proposition d'attribution des 60 ions secondaires négatifs les plus impliqués dans la variation de la composante principale 1 parmi un total d'ions négatifs détectés automatiquement de 414 dans la gamme de masse $m/z=1-200$, pour chaque spectre ToF-SIMS réalisé. La colonne de gauche correspond aux ions responsables des scores négatifs sur l'axe CP1 et la colonne de droite les ions responsables des scores positifs sur l'axe CP1.

Proposition d'attribution pour le top 30 des ions intervenants pour les scores négatifs (CP1)	Proposition d'attribution pour le top 30 des ions intervenants pour les scores positifs (CP1)
P_2OH_4^- , C_2PO^- , C_3OH^- , C_3O^- , C_2HPO^- , C_2H_3^- , CH_2PO_4^- , C_2HP^- , C_2HPO_2^- , C_3H_3^- , C_2OH^- , CH_2^- , $\text{C}_2\text{H}_4\text{PO}_3^-$, CH_3PN^- , $\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_4^-$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$, H_2^- , $\text{C}_2\text{H}_6\text{PO}_4^-$, C_4H_4^- , PO_4H^- , $\text{C}_4\text{H}_6\text{PO}_3^-$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{PO}^-$, CH_2P^- , H_3PO_4^- , CH^- , C_2H^- , C_3H_2^- , $\text{C}_3\text{H}_2\text{PO}_2^-$, C_4H_5^- , $\text{C}_4\text{H}_8\text{PO}_3^-$	CH_2PO_2^- , CP_2NO_6^- , P^- , OH^- , $\text{P}_2\text{NO}_4\text{H}_2^-$, NH_2^- , NH^- , $\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_5^-$, PNOH^- , $\text{P}_3\text{NO}_3\text{H}^-$, PNO_2H^- , $\text{P}_2\text{NO}_4\text{H}^-$, CPN_2O_2^- , P_2NO_2^- , PNO^- , CP_2NO_5^- , CHP_2O_4^- , PO_4^- , Cl^- , PNO^- , P_3O_6^- , F^- , O^- , $^{18}\text{O}^-$, P_2NO_3^- , $\text{P}_2\text{NO}_5\text{H}_2^-$, NO^- , O_2H^- , O_2^- , P_2NO_4^-

Dans une moindre mesure, la Figure 4-13 présente également des variations dans les spectres selon la composante principale 2 (28% de la variance) qui sont reliées aux signaux provenant de la contamination de surface ou encore de l'« effet mémoire » de l'appareil (*e.g.* $(\text{SiO}_2)_n\text{OH}$, Cl^- ...). Grâce à cette analyse en composantes principales qui prend en compte les variations selon les différentes conditions de dépôts de plusieurs centaines de pics pour chaque spectre ToF-SIMS, nous avons pu clairement associer des structures chimiques à caractère organique ou inorganique aux rapports cycliques utilisés. Néanmoins, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'éventualité d'une polymérisation par le groupement allyle du monomère.

Le rapport cyclique possède donc une réelle influence sur la chimie de nos dépôts, ce qui signifie que le t_{ON} est un élément clé dans la polymérisation plasma. Outre sa

durée, il peut également être intéressant d'étudier l'influence de la puissance du plasma pendant ce t_{ON} (Figure 4-14). Nous avons ainsi entrepris d'examiner l'influence de la puissance dissipée dans le plasma, à différents t_{ON} , sur la chimie des dépôts. La comparaison des spectres FT-IR entre la densité de puissance et le rapport cyclique indique que ce dernier n'est pas le seul paramètre qui peut influencer sur le caractère organique/inorganique des dépôts et que la puissance dissipée dans la décharge pendant le t_{ON} joue également un rôle important. En considérant la gamme étudiée, nous remarquons que la densité de puissance semble posséder un impact sur la chimie des revêtements. Par exemple, la courbe correspondant à un DC de 33% et à une densité de puissance de $1.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ est très proche de la courbe obtenue pour un rapport cyclique de 100% et une puissance dissipée de $0.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

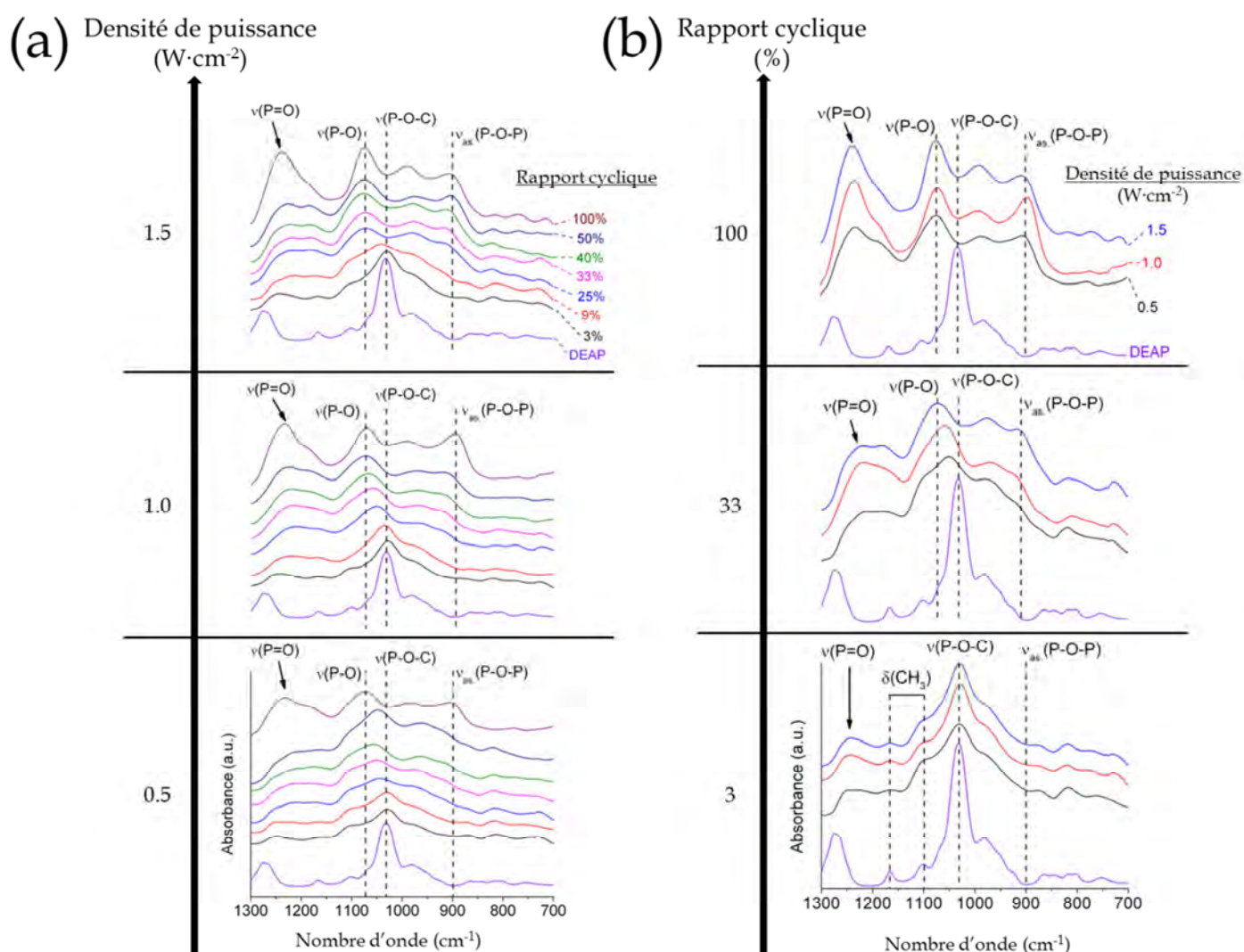


Figure 4-14. Évolution des spectres FT-IR des films minces ppDEAP en fonction de la densité de puissance et du rapport cyclique.

Dans la gamme étudiée, la densité de puissance possède un effet important sur la chimie des films pour des rapports cycliques intermédiaire (e.g. 33%) mais n'a que peu d'influence pour les rapports cycliques plus élevés pour lesquels la chimie des revêtements est principalement contrôlée par ces derniers. Cependant, pour des rapports cycliques faibles, des densités de puissance plus élevées sont nécessaires pour obtenir des revêtements inorganiques. La Figure 4-15 résume l'influence de la densité de puissance et du rapport cyclique sur la composition chimique des films.

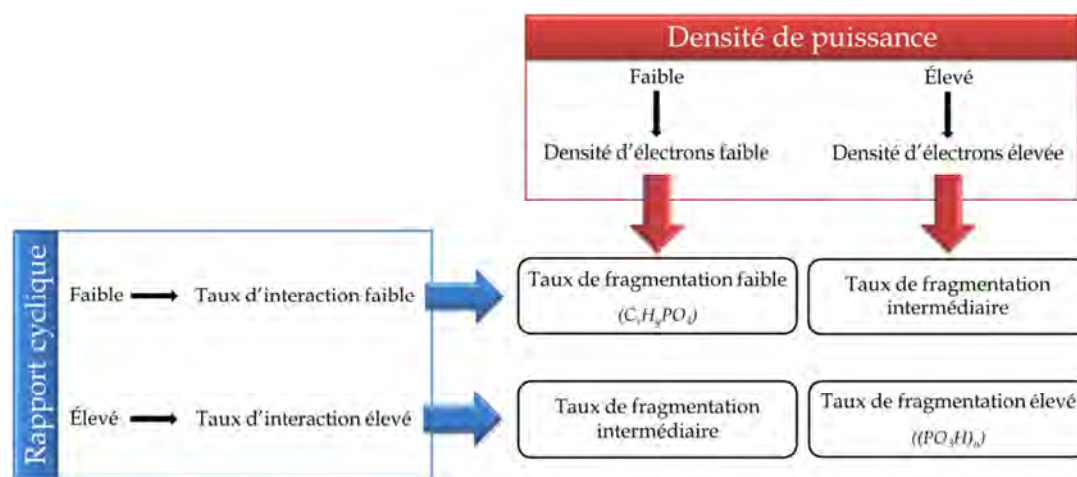


Figure 4-15. Influence de l'inter-connectivité entre le rapport cyclique et la densité de puissance sur la chimie des films minces.

Nous pouvons donc en conclure qu'augmenter la densité de puissance mène à une augmentation de la densité d'électrons et donc à un taux plus élevé de dissociation du monomère, alors que d'un autre côté, plus le rapport cyclique est élevé (t_{ON}) et plus le taux de collisions entre le monomère et les électrons sera grand (monomère de plus en plus dissocié). Ainsi, il est possible de synthétiser une gamme importante de revêtement possédant des chimies et des structures différentes en ajustant ces deux paramètres.

Par ailleurs, il est important de garder à l'esprit que la gamme sur laquelle nous faisons varier les paramètres n'est pas le même entre la densité de puissance et le rapport cyclique. En effet, la puissance peut être variée d'un facteur 3 (entre $0.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) lorsque le rapport cyclique peut être modulé sur une gamme bien plus élevée (entre $DC=3\%$ et $DC=100\%$). Par ailleurs, il n'est pas possible d'obtenir un fort caractère organique en utilisant une décharge continue (i.e. $DC=100\%$), même lorsque la puissance dissipée dans la décharge est minimale (i.e. $0.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le rapport cyclique et la densité de puissance semblent être des

paramètres interconnectés du point de vue de la chimie des dépôts et donc sur les mécanismes de croissance.

3.2. Discussion sur les mécanismes de croissance

Tout d'abord, nous allons discuter de la cinétique de croissance des films. La Figure 4-16 présente la prise de masse par unité de surface et en fonction de la durée du t_{ON} (le t_{OFF} étant identique) de la pulsation obtenue selon les conditions reportées dans le Tableau 4-4 .

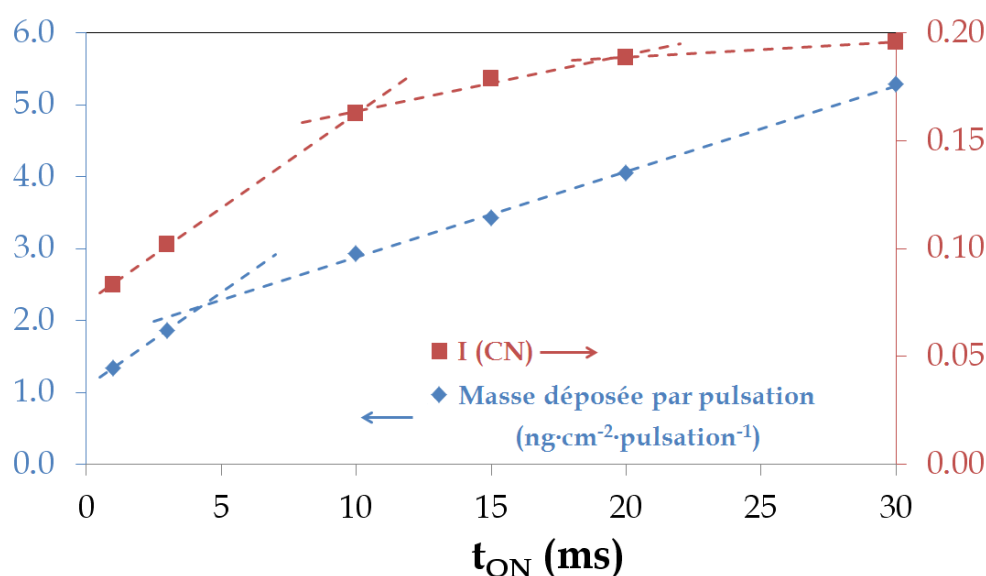


Figure 4-16. Évolution de la masse déposée par pulsation pour les films minces réalisés à partir de DEAP et de l'intensité d'émission des espèces CN, selon les conditions reportées dans le Tableau 4-4.

Nous reportons uniquement le t_{ON} de la pulsation puisque le t_{OFF} est maintenu constant.

La prise de masse par pulsation augmente avec le t_{ON} , passant de 1.3 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulsation}^{-1}$ avec un t_{ON} de 1 ms (DC=3%) à 5.3 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulsation}^{-1}$ avec un t_{ON} de 30 ms (DC=50%). Cette augmentation n'est pas proportionnelle à la durée du t_{ON} . En effet, nous pouvons identifier deux vitesses de croissance en fonction de la durée du t_{ON} . Pour les t_{ON} entre 4 ms et 30 ms, la vitesse de dépôt est visiblement la même, nous pouvons considérer que le mécanisme de croissance pour ces pulsations est contrôlé par les réactions de surface qui se passent pendant la période de t_{ON} (le dépôt pendant t_{OFF} est négligeable). Pour les temps t_{ON} inférieurs ou égaux à 4 ms, la vitesse de dépôt est plus rapide, probablement du fait d'un mécanisme supplémentaire qui entre en jeu dans la croissance de la couche. L'hypothèse d'une croissance par voie

radicalaire qui aurait lieu pendant le t_{OFF} pourrait expliquer cette cinétique plus importante, car elle permettrait de déposer plus de quantité de matière par pulsation (à la fois pendant le t_{ON} mais aussi pendant le t_{OFF}). Pour des rapports cycliques faibles, l'augmentation du t_{ON} améliore la densité d'espèces réactives en surface dues à la fragmentation du monomère en créant plus de radicaux libres qui peuvent par la suite réagir avec les molécules de monomère lors du t_{OFF} . Pour des DC plus élevés, la vitesse de croissance est contrôlée par toutes les réactions plasma-surface ayant lieu pendant le t_{ON} .

La transition du premier mécanisme de croissance (dépôt initié par la fragmentation du monomère pendant le t_{ON} suivi d'un mécanisme de croissance radicalaire lors du t_{OFF}) au second (dépôt essentiellement contrôlé par les interactions plasma-surface) se situe aux alentours de 4 ms (pour une densité de puissance de $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette évolution peut être associée aux différents taux de dissociation du monomère ayant lieu dans la phase gazeuse du plasma. Pour vérifier cette hypothèse, l'émission des espèces CN a été suivie par spectroscope d'émission optique (SEO, OES en anglais) (Figure 4-16). En effet, les groupements CN ne sont pas présents initialement dans la molécule DEAP. Ils résultent donc de la recombinaison issue de la fragmentation du précurseur dans le plasma d'azote. Comme observé sur la Figure 4-16, l'intensité d'émission des espèces de CN augmente avec le t_{ON} , ce qui indique que le taux de dissociation du DEAP est favorisé pour des rapports cycliques importants. Cette évolution du taux de fragmentation selon le t_{ON} explique les différences chimiques entre les revêtements et donc l'évolution de la vitesse de croissance. Pour des rapports cycliques faibles, le monomère est peu fragmenté ou juste activé (faible intensité de l'émission due aux espèces CN) et le film déposé présente une rétention de la structure du monomère. Pour des rapports cycliques plus élevés, le monomère subit une fragmentation de plus en plus importante (intensité de l'émission CN plus grande) et le dépôt révèle un réseau polyphosphate qui n'est pas détecté pour un DC de 3%. Il est aussi nécessaire de considérer l'existence d'un processus de gravure de la surface des revêtements pendant le t_{ON} . Une partie de l'intensité de l'émission CN peut aussi résulter de la gravure du dépôt pour les pulsations les plus longues. Afin d'évaluer ces mécanismes de modification de surface, une étude complémentaire a été entreprise sur différents revêtements, pour estimer la part d'émission de CN provenant de la dissociation du monomère mais également celle issue du phénomène de gravure du film déposé. Pour un DC de 3% ($t_{ON} = 1 \text{ ms}$), une émission

due aux espèces CN est détectée lorsqu'une décharge plasma d'azote pur est allumée sur le dépôt organique correspondant (Figure 4-17). Cependant, lorsqu'une décharge d'azote pur à un DC de 100% est allumée sur son dépôt correspondant, aucune émission d'espèces CN n'est détectée.

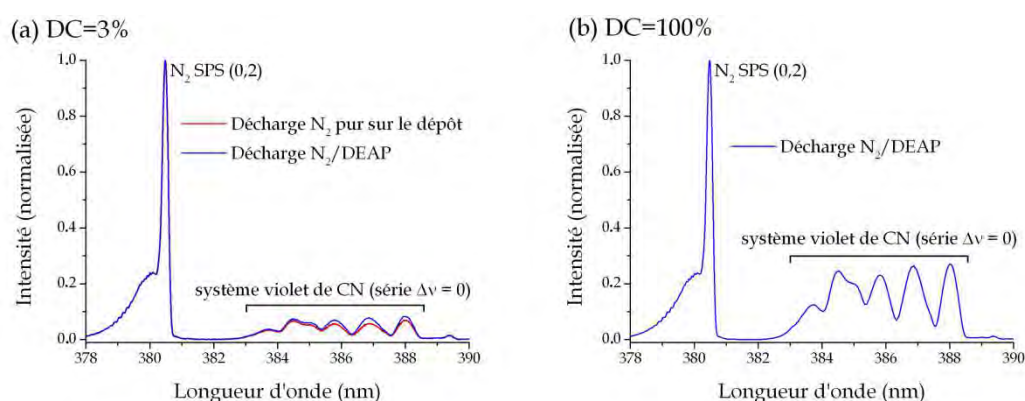


Figure 4-17. Évolution de l'émission du CN (système du violet, $\Delta v = 0$) normalisée par rapport au N₂ SPS ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, $\Delta v = -2$) dans un décharge d'azote (pur ou avec DEAP) pour un rapport cyclique de (a) 3% et (b) 100%. Dans le cas de la décharge d'azote pur, celle-ci est allumée sur un dépôt réalisé avec un DC de (a) 3%.

Ces résultats montrent que le processus de gravure de la couche dépend fortement de la nature organique/inorganique de la couche en croissance et qu'il évolue selon la durée du t_{ON} , cette dernière induisant différents mécanismes de dissociation du monomère et différentes cinétiques de dépôt. Selon sa durée, différents types de fragments sont alors créés lors du t_{ON} et ceux-ci influencent la vitesse de croissance des films minces. Cette évolution du taux de fragmentation peut être expliquée par le temps de résidence du monomère dans la décharge. La Figure 4-18a,b présente les cartographies chimiques infrarouge (sur une surface de 30 mm × 6 mm) de dépôts réalisés en mode statique avec un DC de 3% ($t_{ON} = 1$ ms) et de 100% (CW). L'aire de la bande P-O-P (vibration d'élongation asymétrique) est intégrée et normalisée à l'aire de la bande P=O dans le but d'établir l'évolution spatiale de la chimie du revêtement, et plus particulièrement de sa partie inorganique (*i.e.* réseau polyphosphate).

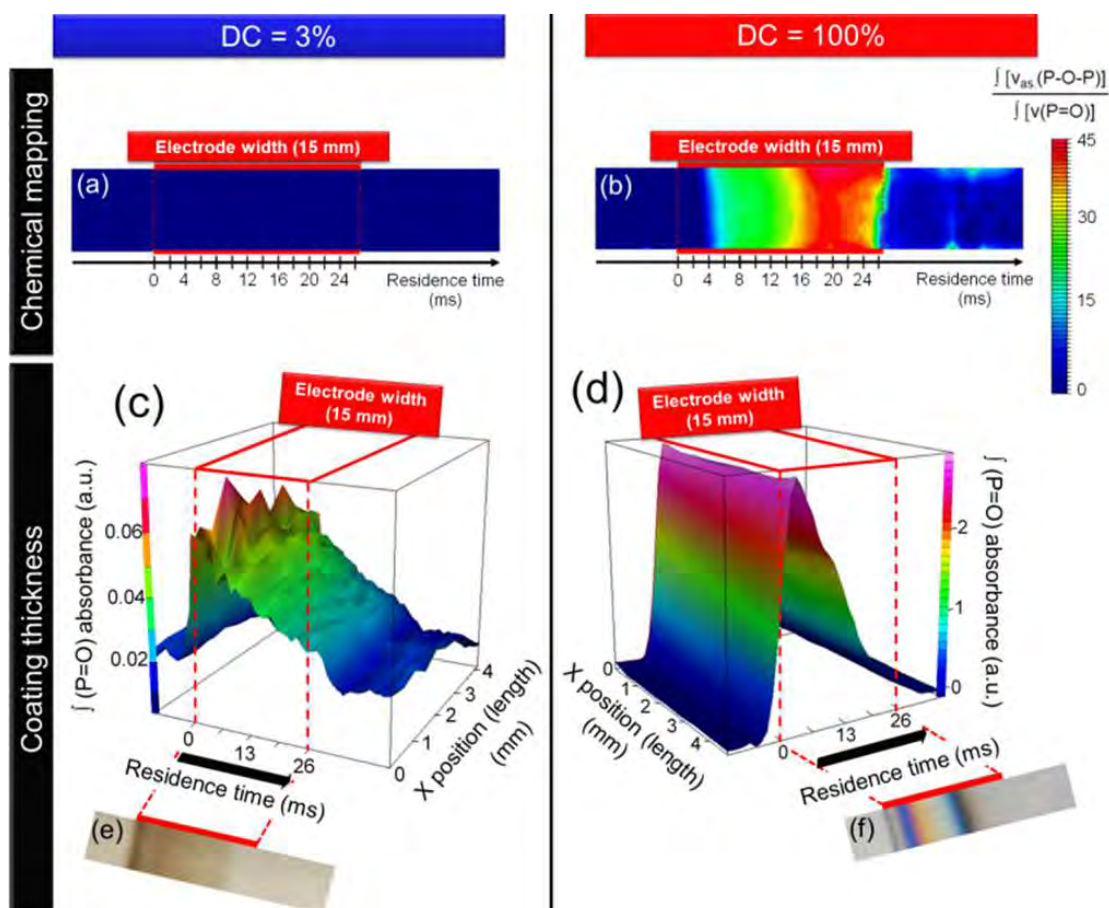


Figure 4-18. Cartographie FT-IR des dépôts réalisés à une densité de puissance de $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ à des rapports cycliques de (a) 3% et (b) 100%. L'aire de la bande associée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons P-O-P est intégrée et normalisée à $\nu(\text{P}=\text{O})$ pour la cartographie chimique des polyphosphates. La bande attribuée à $\nu(\text{P}=\text{O})$ est intégrée selon la surface de mesure afin d'évaluer l'évolution de l'épaisseur des dépôts en mode statique pour un rapport cyclique de (c) 3% et (d) 100%. La photographie des dépôts correspondants est aussi présentée, respectivement (e) et (f).

Pour un rapport cyclique de 3%, le dépôt ne présente aucune structure polyphosphate alors que celui réalisé à $\text{DC}=100\%$ met clairement en évidence la présence d'un gradient chimique (Figure 4-18b), du bleu (aucune partie inorganique détectée) au rouge (fortement inorganique du fait de la présence de réseaux polyphosphates). Ceci peut être expliqué par le temps de résidence du monomère dans la décharge. En fait, le monomère n'a pas le temps d'être fortement fragmenté lors d'une décharge de 1 ms et de $1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (faible intensité d'émission de CN), ce qui mène à la synthèse d'un dépôt plutôt organique (pas de P-O-P détecté, Figure 4-18a). En revanche, lors d'une décharge continue (*i.e.* $\text{DC}=100\%$), le monomère réagit avec la décharge tout au long de son parcours sous les électrodes haute tension. Le précurseur est de plus en plus fragmenté au fur et à mesure du temps pendant lequel

il est en contact avec les espèces réactives du plasma (temps de résidence), établissant un gradient chimique du caractère organique à inorganique (Figure 4-18b). Dans ce cas, les espèces réactives créées dans le plasma d'azote ont suffisamment de temps pour permettre la dissociation de plusieurs liaisons chimiques du monomère (*e.g.* liaisons C-O, comme illustré Figure 4-2 et Tableau 4-2). Pour les plus faibles temps de résidence, le dépôt présente un caractère organique, après quoi, la structure polyphosphate apparaît puis augmente (ratio quantité/épaisseur) du fait de fragments moléculaires plus petits qui vont se condenser afin de former le polymère inorganique. Il est intéressant de noter que ce temps de résidence minimal est de 4 ms, ce qui correspond au t_{ON} de transition déduit de la Figure 4-16. L'évolution de la concentration en polyphosphate selon le temps de résidence confirme donc que les réactions en phase gazeuse jouent un rôle important dans la dissociation du monomère en plus des réactions de surface. L'évolution de l'aire de l'ensemble des pics P=O (représentant l'épaisseur du dépôt) en mode statique est présentée pour des rapports cycliques de 3% (Figure 4-18c) et 100% (Figure 4-18d) ainsi que les photographies correspondantes (respectivement, Figure 4-18e et f). Nous pouvons ainsi observer que la vitesse de dépôt est plus élevée à l'entrée de la zone de plasma en atteignant rapidement un maximum avant de décroître doucement du fait de la réduction de la densité de fragments encore disponibles. Pour un DC de 3%, la présence d'un dépôt très fin en-dehors de (après) l'électrode haute tension est notée, ce qui confirme qu'un mécanisme mettant en jeu des espèces radicalaires doit avoir lieu. Pour un rapport cyclique de 100%, nous n'observons pas de dépôt en-dehors de la surface recouverte par les électrodes haute tension, ce qui indique que les espèces à temps de vie courte (ions, électrons) sont nécessaires aux réactions de condensation (entre autres) des fragments phosphates en termes d'apport d'énergie, et/ou peuvent intervenir dans l'activation de la surface afin de permettre le greffage des molécules sur la surface.

En résumé, à une densité de puissance de $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, les analyses chimiques des films ont montré deux caractères différents qui dépendent de la durée du t_{ON} et donc du rapport cyclique utilisé. Pour de faibles périodes t_{ON} (DC < 33%, $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), la quantité importante de carbone (*q.v.* analyses FT-IR et XPS) indique un mécanisme de dépôt qui passe principalement par la faible fragmentation ou l'activation du monomère durant le t_{ON} et un peu de gravure (tous deux montrés par peu d'émission liée à CN). Cette gamme de rapport cyclique est caractérisée par une plus faible

densité d'espèces réactives en comparaison à la concentration de monomère, et le t_{ON} permet principalement d'activer le monomère suite à un faible taux de fragmentation. Lors du t_{OFF} , la polymérisation plasma peut être dominée par des produits de réaction plus conventionnels (radicaux libres) que ceux rencontrés dans le t_{ON} , ceux-ci étant majoritairement créés à partir de collisions électroniques directes, de collisions ioniques, de radiations UV et de recombinaisons aléatoires. La période pendant laquelle le plasma est éteint est caractérisée par des réactions faisant intervenir des espèces actives aux temps de vie plutôt longs (quelques millisecondes au moins) initialement créées lors du t_{ON} et qui vont réagir avec le précurseur disponible. Les mécanismes de dépôt et les cinétiques de croissance sont ainsi différents et dépendent des radicaux, et plus généralement des fragments créés. La propagation radicalaire ou les recombinaisons de fragments organiques sur leur site activé peuvent alors s'opérer (rétention de la contribution aliphatique) et permettent la croissance du film mince. Le caractère organique des revêtements provient de l'activation douce du monomère pouvant être également légèrement oxydé ou azoté (faible quantité d'amine, d'amide, d'oxime, d'aldéhyde, de cétone).

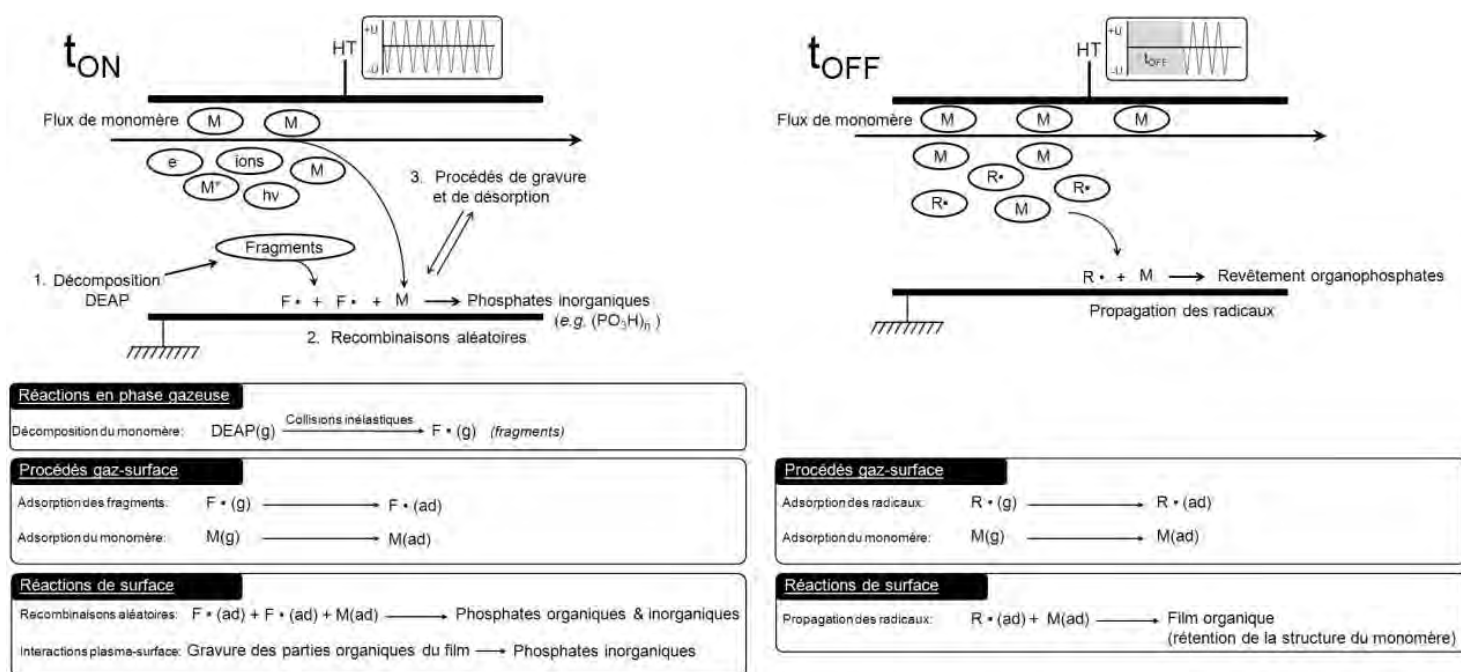


Figure 4-19. Mécanisme simplifié de la réaction proposée pour la polymérisation plasma de DEAP dans une DBD d'azote pulsée, pendant le t_{ON} et le t_{OFF} .

Un mécanisme de croissance possible est proposé pour le t_{ON} et le t_{OFF} (Figure 4-19). Pour des durées plus élevées de t_{ON} ($33\% < DC < 100\%$, $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), les parties

organiques du monomère sont en grande majorité perdues menant à la condensation des groupements phosphates en polyphosphates. Les éléments organiques (azotés) restants, détectés dans les revêtements, sont des fragments moléculaires créés lors des premières périodes du t_{ON} (< 4 ms) et intégrés dans le polymère plasma. Après cette période, les fragments organiques (azotés) peuvent être oxydés, menant à un taux plus élevé de groupements amide, imine/oxime et carboxyle. Plus le rapport cyclique est élevé, plus les fragments incorporés dans le dépôt, et initialement organiques, seront oxydés (mis en évidence par l'augmentation des groupements cétones et carboxyles pour des rapports cycliques plus élevés). Un ratio important de monomère est décomposé ce qui induit la formation notamment de polyphosphates et d'un dépôt réticulé. L'augmentation du temps d'interaction entre les espèces énergétiques de la décharge et le précurseur permet la production d'un taux plus élevé de précurseur dissocié. La fragmentation du monomère est forte lors du t_{ON} , ce qui mène à un mécanisme de dépôt régit uniquement par le t_{ON} .

Nous avons montré que le rapport cyclique possède une forte influence sur les mécanismes de croissance des couches ppDEAP et donc sur ses propriétés physico-chimiques. Il est possible de réguler la réactivité de la décharge en modifiant le temps de résidence des molécules de DEAP dans la décharge, ce qui mène à différents taux de dissociation et donc à la formation de plusieurs types de fragments. Selon les fragments obtenus, des cinétiques de croissance et des mécanismes chimiques différents ont lieu lors du t_{ON} et du t_{OFF} . Cependant, la réactivité de la décharge peut aussi être modifiée par l'ajustement de la densité de puissance dissipée dans le plasma. En effet, ce paramètre est directement relié à la durée du t_{ON} et il peut aussi permettre de modifier la frontière (*i.e.* le point de transition) entre les deux mécanismes de croissance du film. En augmentant ou en diminuant la densité de puissance, la zone de transition s'en retrouvera respectivement abaissée ou augmentée.

Ainsi, lorsque nous réalisons des dépôts en mode dynamique pour permettre de recouvrir de manière homogène toute la surface d'un substrat, il faut garder à l'esprit que ces dépôts correspondent en fait à intégrer, sur le nombre de passage sous la décharge, toutes les couches statiques. Par exemple, dans le cas d'un rapport cyclique élevé (DC=100%), nous caractérisons un dépôt plutôt inorganique qui possède toutefois 13%_{at.} de carbone, du fait de l'intégration dans le dépôt des temps de résidence court.

Si nous avons réussi à modifier les mécanismes de polymérisation plasma, nous allons maintenant étudier leur impact sur la stabilité hydrolytique des films minces.

3.3. Étude de la stabilité de revêtements ppDEAP dans un milieu saturé en vapeur d'eau

De la même manière que dans le Chapitre 3, nous avons étudié l'hydrolyse de nos dépôts par un suivi cinétique (visuel et chimique).

3.3.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt

Nous avons exposé trois échantillons différents (DC=3%, 33% et 100% à $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) aux mêmes conditions de vieillissement (Humidité Relative = 99% ; Température = $21.5^\circ\text{C} \pm 1.0$) sur une période de 39 jours (Figure 4-20). Les trois échantillons présentent des évolutions visuelles plutôt différentes, indiquant que leur composition chimique interagit directement avec leur stabilité hydrolytique.

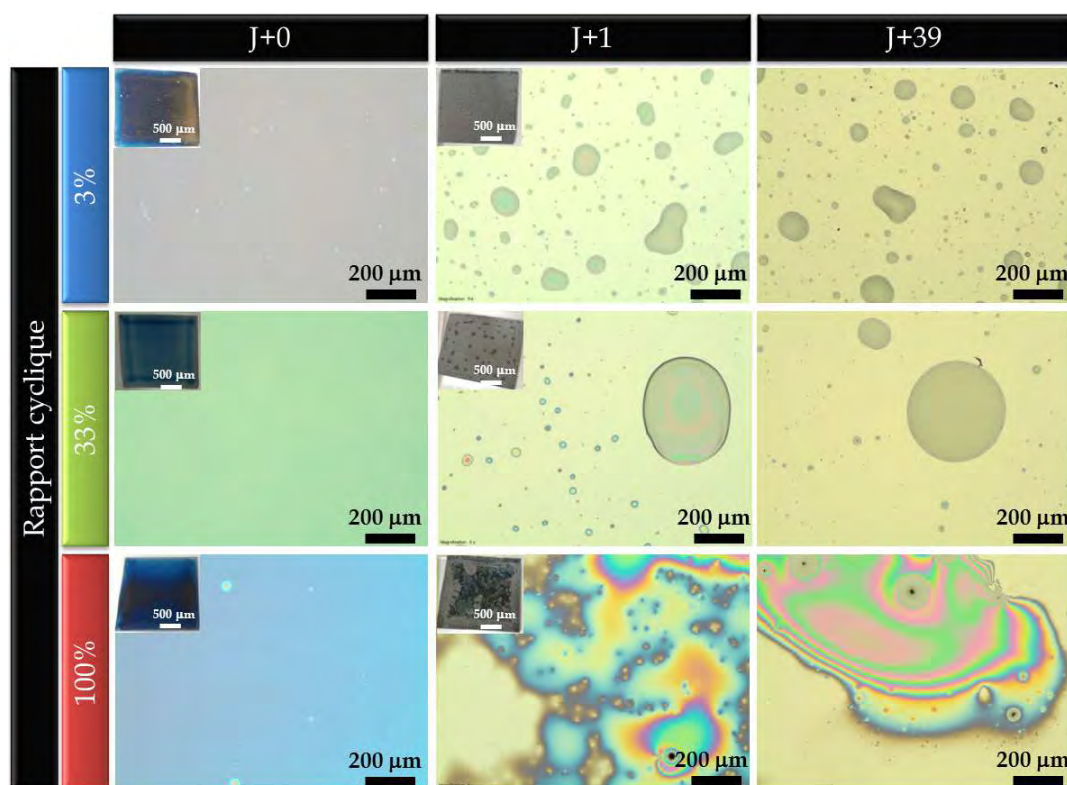


Figure 4-20. Clichés de microscopie optique de trois échantillons obtenus à des rapports cycliques de 3%, 33% et 100% à des temps d'exposition de 0 jour (jour du dépôt, J+0), 1 jour (J+1) et 39 jours (J+39). Leur photographie respective est ajoutée afin de mieux relativiser le vieillissement à toute la surface du dépôt.

Les 3 dépôts vieillissent très rapidement et plus aucune évolution notable n'apparaît après plus de 1 jour d'exposition. Néanmoins, plusieurs différences sont à souligner si nous comparons le visuel des revêtements après vieillissement. En effet, en ce qui concerne le dépôt le plus organique (DC=3%), le dépôt homogène initial se transforme en petites gouttelettes ($\varnothing_{\text{moyen}} \sim 100 \mu\text{m}$) réparties sur toute la surface du substrat. Par ailleurs, si la même observation peut être constatée pour un dépôt réalisé à un rapport cyclique de 33%, il est important de noter que la taille des gouttelettes a significativement augmentée ($\varnothing_{\text{moyen}} \sim 300 \mu\text{m}$). De plus, cette tendance s'accroît d'avantage encore lorsque le rapport cyclique est augmenté à 100%, les gouttelettes se rapprochant dorénavant plus à des « flaques » (aspect similaire à ppTEP après le même temps d'exposition aux mêmes conditions). Cette différence est vraisemblablement due à la quantité et/ou la dispersion des polyphosphates présents dans le revêtement. Nous avons par la suite établi le suivi de la cinétique d'hydrolyse par FT-IR des polyphosphates dans les différents revêtements.

3.3.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR

Les spectres FT-IR relatifs au dépôt obtenu à DC=3% ne sont pas représentés car cette couche mince ne possède pas de structure polyphosphate (pas de pic à $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$). En revanche, la cinétique d'hydrolyse des revêtements réalisés à DC=33% et 100% a été déterminée (Figure 4-21).

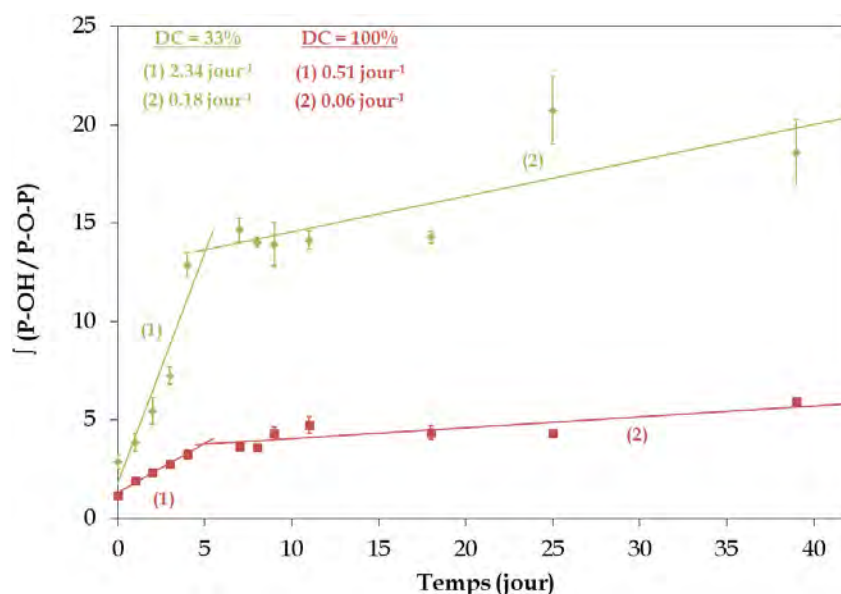


Figure 4-21. Évolution de l'aire du pic assigné à l'élongation symétrique de P-O dans P-OH ($\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à l'aire du pic attribué à l'élongation asymétrique du P-O-P ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) pour différents rapports cycliques et dans un milieu saturé en vapeur d'eau.

En comparaison des films ppTEP, l'hydrolyse des dépôts ppDEAP se stabilise moins rapidement (5 jours, contre 3 jours pour le ppTEP) mais la cinétique d'hydrolyse est plus importante dans le cas du film ppDEAP réalisé à DC=33%. Ce résultat peut paraître étonnant puisque la quantité de polyphosphate de départ est plus faible à DC=33% ($\int(P-OH/P-O-P) = 2.87 \pm 0.35$) qu'à DC=100% ($\int(P-OH/P-O-P) = 1.15 \pm 0.29$). De plus, le seuil de stabilisation est bien plus important dans le cas de la couche déposée à DC=33% ce qui indique que la proportion de groupement terminaux P-OH est bien plus importante que la quantité restante de chaînes P-O-P. Les différences de cinétique d'hydrolyse pourrait donc s'expliquer par les longueurs des chaînes polyphosphates. En effet, nous avons abordés dans le Chapitre 3 une particularité des polyphosphates qui était que ces derniers présentaient une stabilité de plus en plus importante lorsque les longueurs de chaînes de polyphosphates étaient supérieures à dix unités. Ainsi, sachant que les polyphosphates sont privilégiés pour des rapports cycliques élevés, il est envisageable que nous ayons finalement réussi à plus stabiliser la réaction d'hydrolyse des polyphosphates en augmentant la longueur des chaînes P-O-P. Néanmoins, nos conditions ne suffisent pas à améliorer la stabilité de manière satisfaisante.

En s'intéressant à l'évolution du rapport $[P=O_{\text{associé}}/P=O_{\text{non associé}}]$ (Figure 4-22), nous avons également pu constater que cette hydrolyse amène un désordre structural puisque la quantité de liaisons attribuées à $P=O_{\text{associé}}$ augmente lorsque $P=O_{\text{non associé}}$ diminue.

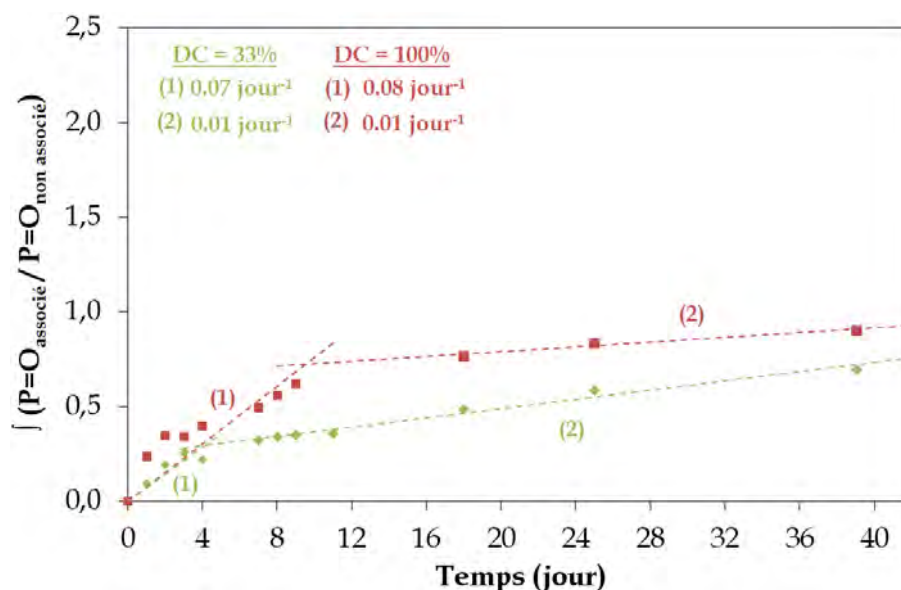


Figure 4-22. Évolution de l'aire du pic $P=O$ associé ($1200-1170\text{ cm}^{-1}$) par rapport à l'aire du pic $P=O$ non associé ($1270-1200\text{ cm}^{-1}$) pour différents rapports cycliques et dans un milieu saturé en humidité.

Ce désordre est plus important dans le cas du rapport cyclique le plus élevé, qui correspond au dépôt présent sous forme de « flaques » après stockage sous une atmosphère saturée en humidité.

3.3.3. Discussion sur les mécanismes d'hydrolyse des revêtements

Nous remarquons qu'il existe une très grande similitude dans les cinétiques d'hydrolyse du revêtement ppDEAP obtenu avec un rapport cyclique de 100% et le dépôt ppTEP étudié dans le Chapitre 3. Nous pouvons donc en conclure que les mêmes mécanismes se produisent, du fait d'une chimie proche, d'un phénomène d'accroche du dépôt au substrat identique et de longueurs de chaînes polyphosphates similaires.

Néanmoins, des différences apparaissent lorsque le dépôt est pulsé. Les « flaques » laissent place à des gouttelettes de tailles différentes. Il est probable que la taille des gouttelettes soit fonction de la quantité, de la longueur et/ou de la distribution des chaînes polyphosphates dans nos dépôts. Nous pouvons ainsi corréler la présence de polyphosphates à la taille des gouttes, en s'appuyant par ailleurs sur les spectres FT-IR (Figure 4-23).

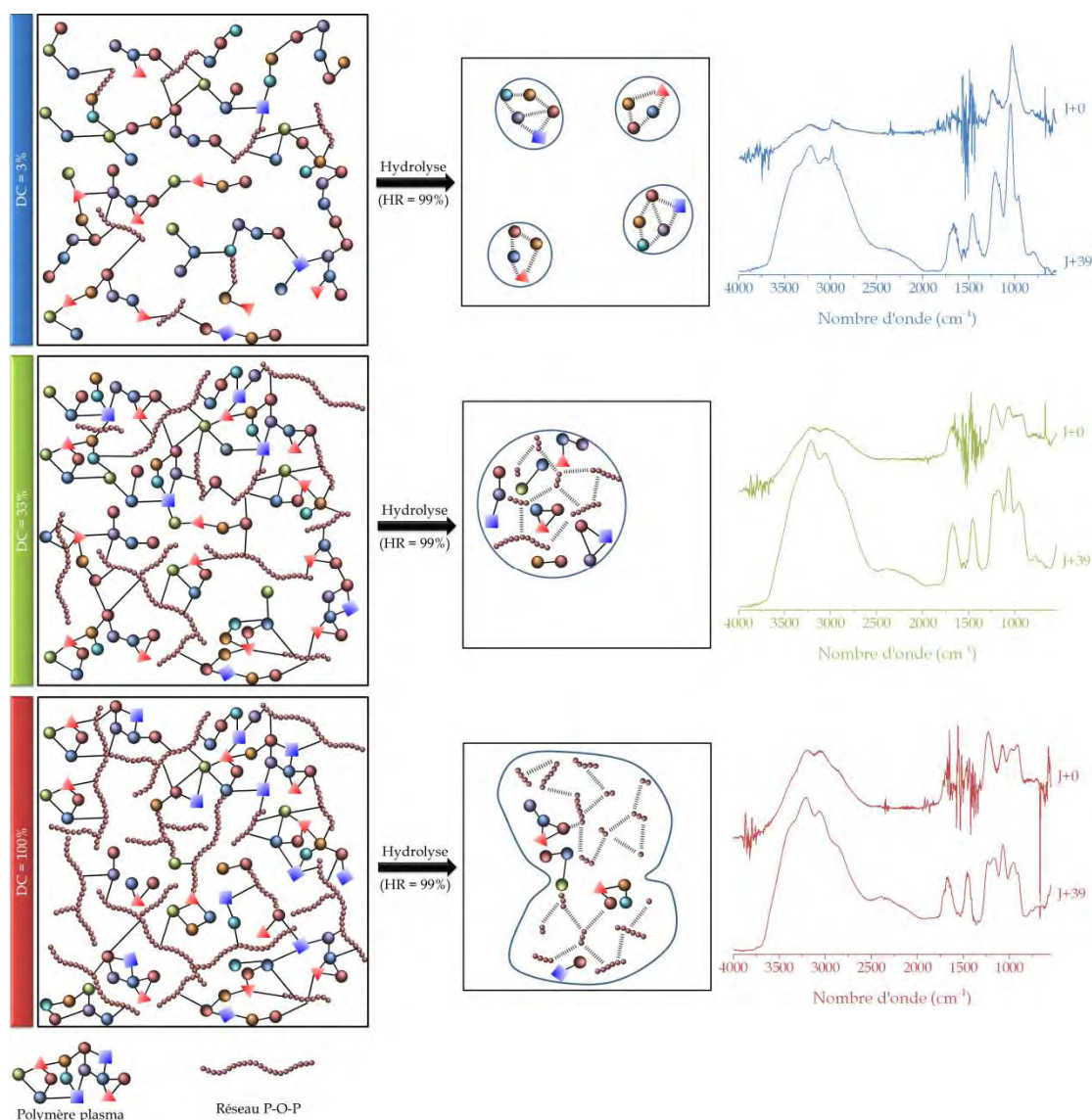


Figure 4-23. Schéma représentant les structures proposées pour les dépôts réalisés à DC=3%, 33% et 100% avant et après hydrolyse et présentant la formation de gouttelettes ou de « flakes ». Les spectres FT-IR associés aux films à J+0 et J+39 sont affichés afin de caractériser la chimie des revêtements.

À DC=3%, nous avons vu que notre dépôt présentait un fort caractère organique et que si des polyphosphates sont présents dans le dépôt, leur quantité est telle que nous n'avons pas pu les détecter. Ainsi, l'hydrolyse ne peut avoir lieu que par les liaisons Si-O-P entre le dépôt et le substrat. La formation de gouttelettes résultantes s'effectue par la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Pour un rapport cyclique de 100%, nous avons observé la diminution des liaisons P-O-P au profit des liaisons P-OH, indiquant la rupture des polyphosphates en bout de chaînes par hydrolyse pour former des sous-produits hydroxylés. En parallèle, nous avons pu

également constater que cette hydrolyse amène un désordre structurel puisque la quantité de liaisons attribuées à $P=O_{\text{associé}}$ augmente lorsque $P=O_{\text{non associé}}$ diminue. À noter que si les « flaques » évoluent chimiquement avec le temps, elles ne présentent pas de réel changement physique au-delà d'un jour, sans doute du fait des liaisons hydrogènes intermoléculaires constituant les « flaques » et maintenant une certaine cohésion au sein de celles-ci. Au vu de ce qui vient d'être exposé, et des caractéristiques du dépôt obtenu pour un rapport cyclique de 33%, nous pouvons considérer celui-ci comme un état intermédiaire entre les deux autres dépôts.

3.4. Étude de la stabilité des revêtements ppDEAP dans des conditions ambiantes

Cette section s'intéresse à l'étude de la cinétique d'hydrolyse de nos films minces dans des conditions plus proche d'un environnement standard (Humidité relative = $45\% \pm 4$; Température = $23.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5$) afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux de la partie précédente.

3.4.1. Évolution temporelle de l'aspect du dépôt

D'après la Figure 4-24, nous distinguons un changement notoire pour un rapport cyclique de 3%. Il est d'ailleurs facile d'anticiper la formation future de petites gouttelettes d'une centaine de micron environ au vu de l'état du dépôt à J+28. Ce dépôt organique ne doit pas être hautement réticulé et de ce fait, il possède sans doute des chaînes d'une plus grande mobilité. Il faut savoir que l'eau est considérée comme un plastifiant de polymères. En d'autres termes, l'eau absorbée augmente la mobilité des chaînes de polymère, qui se caractérise par la diminution de la température de transition vitreuse T_g des polymères²².

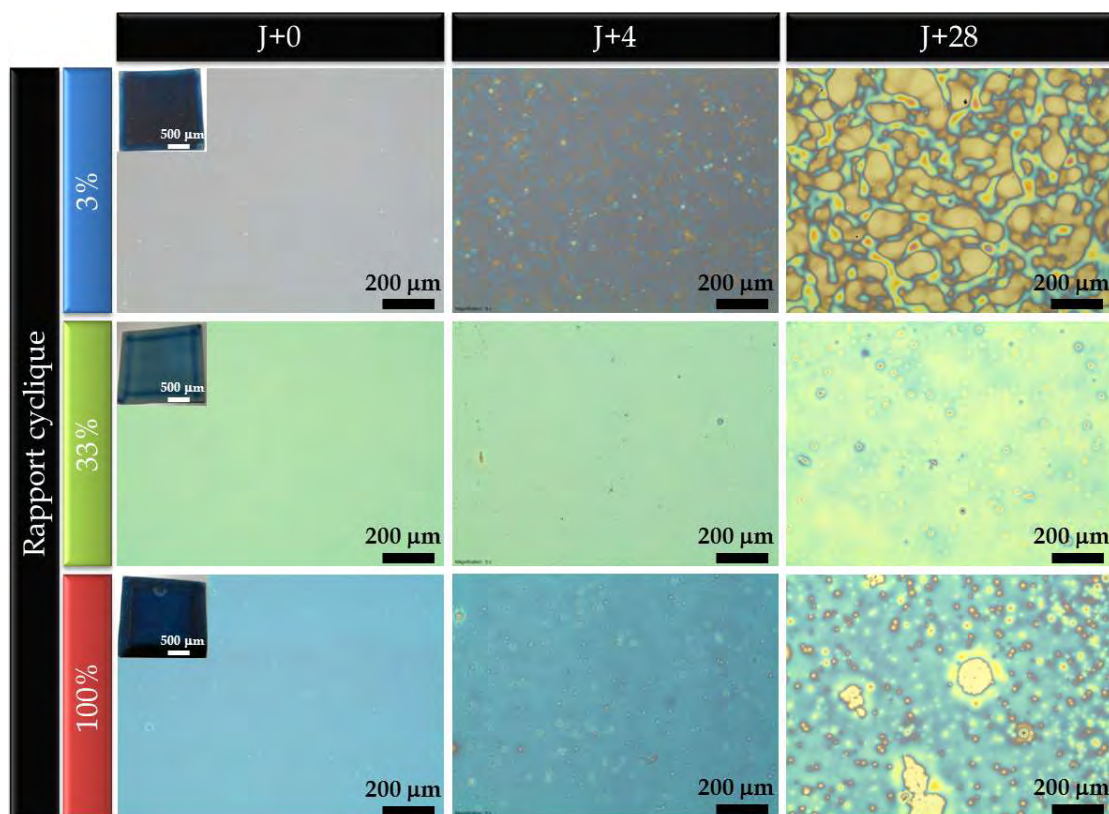


Figure 4-24. Clichés obtenus par microscopie optique du même dépôt avant vieillissement (J+0, jour du dépôt) et après plusieurs jours de stockage dans des conditions ambiantes.

Pour un rapport cyclique de 33%, nous observons que dans des conditions de vieillissement standard, celui-ci ne présente pas de changement singulier et montre une belle stabilité au bout de 28 jours. À DC=100%, des « cratères » apparaissent après un peu moins d'un mois de vieillissement. Pour l'ensemble des films, il se pourrait également que des molécules de monomère résiduelles soient présentes dans les revêtements et puissent entraîner l'accélération du vieillissement des dépôts suite à leur solubilisation en phase aqueuse. En comparaison à ppTEP, l'évolution de l'aspect du dépôt reste proche.

3.4.2. Suivi de la réaction d'hydrolyse par FT-IR

La Figure 4-25 présente les cinétiques d'hydrolyse des polyphosphates ainsi que l'évolution des interactions intermoléculaires des groupements phosphonyles et hydroxyles.

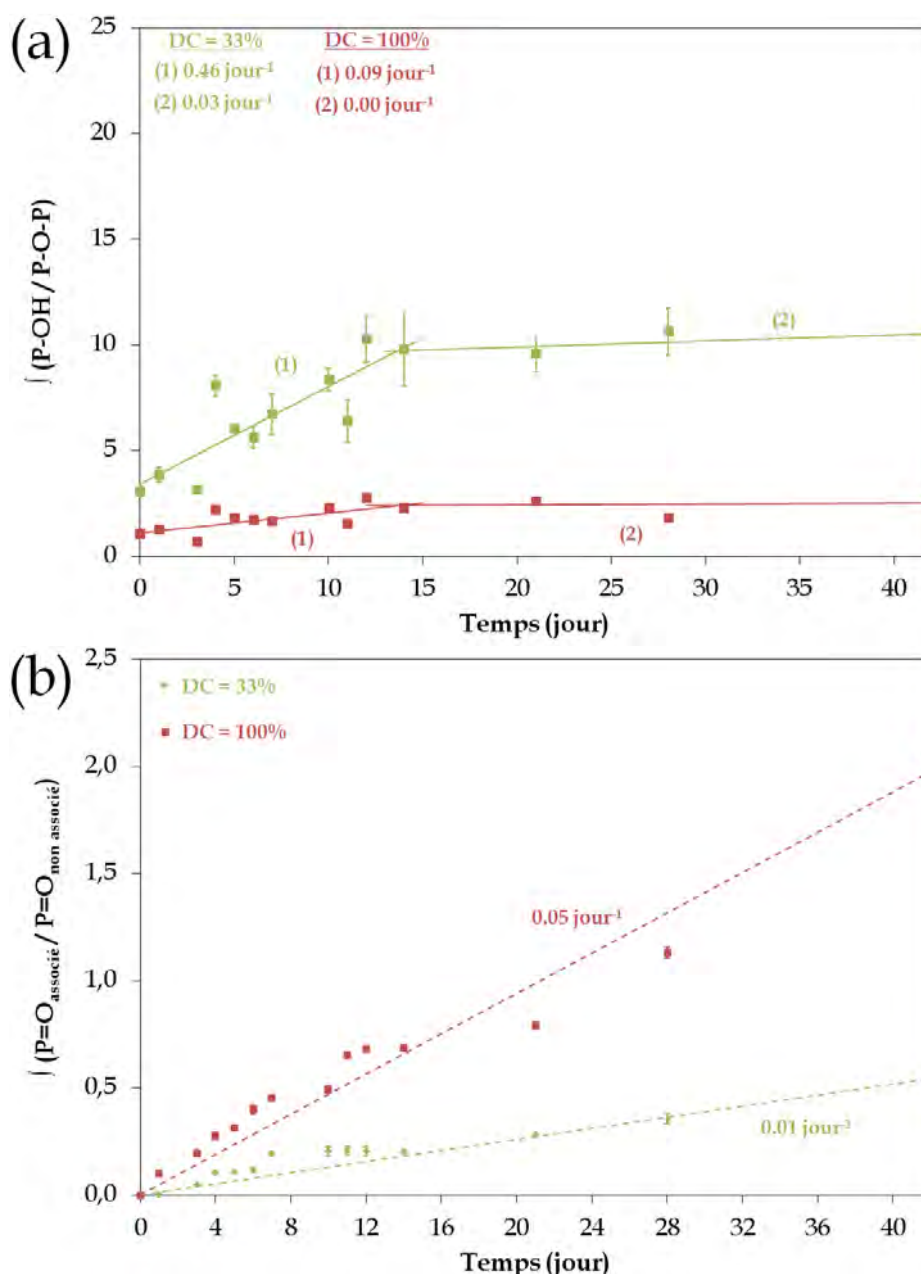


Figure 4-25. (a) Évolution de l'aire du pic assigné à l'élongation symétrique de P-O dans P-OH (~1070 cm⁻¹) par rapport à l'aire du pic attribué à l'élongation asymétrique du P-O-P (~900 cm⁻¹) pour différents rapports cycliques et après vieillissement dans des conditions ambiantes. (b) Évolution de l'aire du pic P=O associé (1200-1170 cm⁻¹) par rapport à l'aire du pic P=O non associé (1270-1200 cm⁻¹) pour différents rapports cycliques et après vieillissement dans des conditions ambiantes.

Les courbes représentant les spectres FT-IR du dépôt obtenu à DC=3% ne sont pas indiquées car elles n'affichent aucune évolution. La Figure 4-25a présente des évolutions similaires à celles observées précédemment dans une atmosphère saturée en humidité. Toutefois, une différence réelle est notable en ce qui concerne la cinétique d'hydrolyse des revêtements. En effet, lorsque les dépôts sont stockés dans

les conditions ambiantes précisées, les cinétiques d'hydrolyses sont divisées respectivement par 5 et par 6 pour les dépôts réalisés à DC=33% et 100%. De plus, en conditions ambiantes, le seuil de stabilisation est atteint après presque 15 jours de vieillissement contre à peine 5 jours dans des conditions d'humidité élevées. Enfin, les films minces ont subi beaucoup moins de transformations chimiques (au niveau des polyphosphates) qu'auparavant puisque les seuils atteints sont respectivement de 10.01 (± 0.50) et de 2.45 (± 0.44) à un DC de 33% et de 100%, contre 15.78 (± 2.74) et 4.42 (± 0.78) précédemment.

L'allure des courbes d'évolution des liaisons intermoléculaires (Figure 4-25b) est quant à elle en constante augmentation montrant que les revêtements évoluent au moins encore physiquement.

4. Influence du gaz plasmagène

La composition gazeuse du plasma influe sur le régime de décharge et donc sur la réactivité de la phase gazeuse. Nous avons ainsi voulu étudier l'influence du gaz plasmagène sur les propriétés du dépôt et nous avons choisi de travailler dans un gaz noble, l'argon. Les DBD d'argon présentent l'avantage d'être des décharges moins réactives que celles d'azote. Ainsi, puisque le DEAP possède une double liaison, la décharge d'argon pourrait minimiser la dissociation du monomère et favoriser la réaction par le groupement allyle.

4.1. Chimie du dépôt et croissance de la couche mince

Les conditions d'élaboration des revêtements à partir de Diéthylallylphosphate (DEAP) dans une décharge à barrière diélectrique d'argon sont résumées dans le Tableau 4-6 et mènent aux dépôts de films minces, macroscopiquement lisses et adhérents.

Tableau 4-6. Conditions utilisées pour l'étude de l'influence de la pulsation de la décharge d'argon sur la chimie du dépôt.

Rapport cyclique (%)	Pulsation $t_{ON}-t_{OFF}$ (ms)	Densité de puissance ($W \cdot cm^{-2}$)	Fréquence (kHz)	[DEAP] (ppm)
3	1-30			
9	3-30			
25	10-30	0.15 ^[a]	10	10 ^[b]
33	15-30			
40	20-30	(± 0.05)	(± 0.2)	(± 10)
50	30-30			
100	N/A			

[a] Densité de puissance pendant le t_{on} pour toutes les conditions ; [b] En considérant une pression de vapeur de 10 Pa (± 10) à 298 K calculée empiriquement.

La dépendance de la croissance du film aux rapports cycliques utilisés a été étudiée en mesurant la masse du dépôt. L'évolution de la masse déposée par pulsation de nos films (Figure 4-26) suit la même tendance observée précédemment lorsque le gaz plasmagène utilisé était l'azote. Une différence notable est cependant à considérer puisque la très forte pente de la courbe pour les plus bas rapports cycliques indique que le rapport de la vitesse de dépôt pendant le t_{OFF} et le t_{ON} doit certainement être plus important que dans l'azote. Ainsi, l'utilisation de l'argon semble privilégier les procédés de croissance via des réactions radicalaires, en particulier pendant t_{OFF} . La diminution de la pente observée pour des durées de pulsation plus élevées indique un changement dans le mécanisme de dépôt qui s'opère à un point de transition situé au même niveau que celui de l'azote (point de transition ≈ 4 ms). Tout comme en azote, au-dessus de ce point de transition, la cinétique suit une droite plus lente que l'augmentation du t_{ON} , suggérant des mécanismes de gravure.

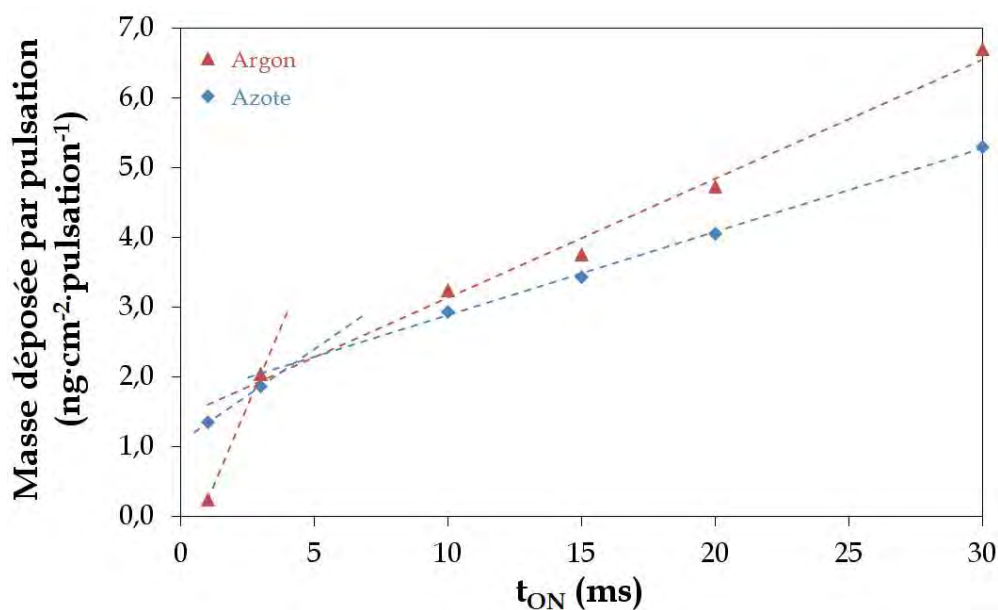


Figure 4-26. Évolution de la masse déposée par pulsation (*i.e.* $t_{ON} + t_{OFF}$) en fonction de la durée du t_{ON} pour les films minces élaborés en azote et argon.

L'observation des cinétiques de croissance des films minces démontre la présence de différents mécanismes (polymérisation radicalaire, polymérisation plasma ou réactions aléatoires de dissociation/recombinaison/gravure) pendant le t_{ON} et le t_{OFF} . La combinaison de ces mécanismes influence la composition et la structure chimique des revêtements obtenus. Nous avons identifié la composition chimique de nos dépôts par FT-IR et nous les avons comparés aux spectres du monomère DEAP liquide ainsi qu'au PDEAP synthétisé par voie chimique classique (Figure 4-27).

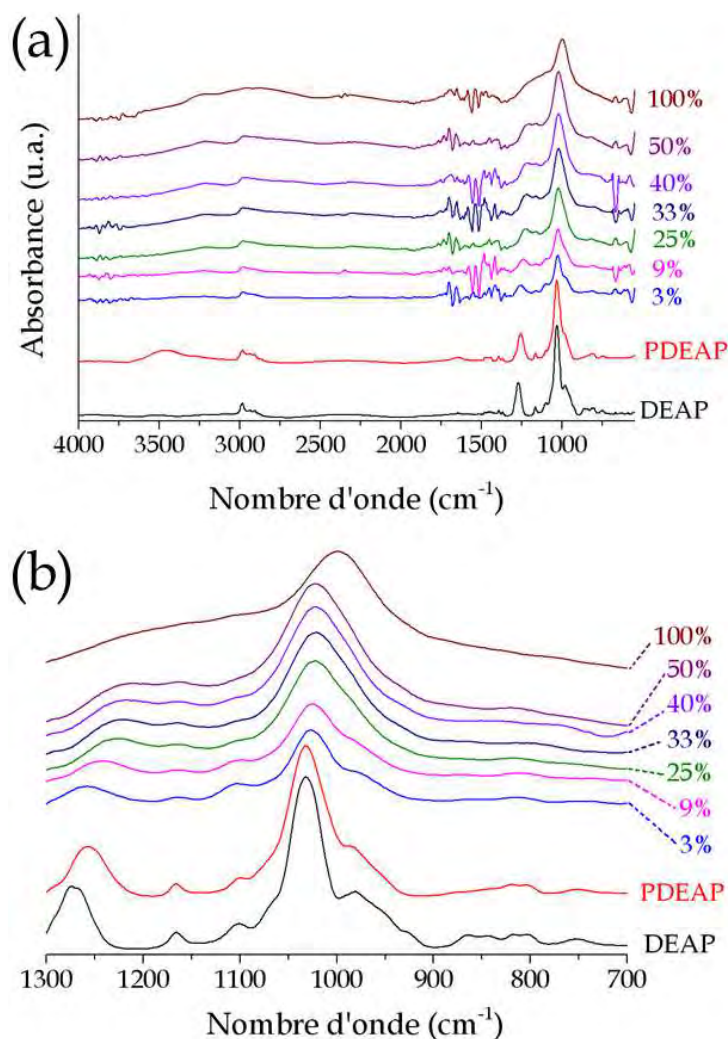


Figure 4-27. Spectres FT-IR dans les gammes (a) 4000-550 cm^{-1} et (b) 1300-700 cm^{-1} , du monomère DEAP, du PDEAP synthétisé par voie chimique conventionnelle et des films obtenus à différents rapports cycliques.

Il est intéressant de noter que les spectres FT-IR des revêtements plasmas obtenus pour les rapports cycliques les plus faibles ressemblent au spectre PDEAP polymérisé conventionnellement. Ces spectres présentent globalement une bonne rétention de la structure du monomère, notamment du fait de la bonne conservation des bandes $\nu(\text{P-O-C})$ et $\delta(\text{CH}_3)_{\text{balancement}}$ conformément au spectre de référence du PDEAP. La différence d'intensité entre les pics est due à la différence d'épaisseur entre les échantillons. L'augmentation du rapport cyclique mène à la perte d'intensité du pic associé à $\delta(\text{CH}_3)_{\text{balancement}}$ à $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ et au décalage vers le rouge du groupement P-O ce qui indique la perte du caractère organique des dépôts. De même, avec l'augmentation du rapport cyclique, un élargissement des bandes a lieu du fait de la destruction des groupements fonctionnels et de la formation d'une plus

grande distribution de liaisons chimiques. Cependant, même le film déposé avec un DC de 100% ne présente pas de liaisons P-O-P ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$) en comparaison aux spectres FT-IR des dépôts réalisés avec un plasma d'azote.

Le Tableau 4-7 présente les concentrations atomiques relatives des différents revêtements obtenues par XPS en fonction du t_{ON} .

Tableau 4-7. Concentrations atomiques relatives associées à la Figure 4-28.

Durée du t_{ON} (ms)	Concentration élémentaire (%at.)			
	O 1s	N 1s	C 1s	P 2p
PDEAP	31	0	62	7
1	33	0	60	7
3	35	0	57	7
10	40	0	52	8
15	42	0	49	9
20	43	0	48	9
30	44	0	46	9
CW	52	2	35	11

Les compositions chimiques confirment la possibilité de modifier la chimie des dépôts en fonction du t_{ON} (Figure 4-28). Les analyses XPS montrent que tous les films minces, exception faite de celui réalisé en continu, contiennent uniquement les éléments présents dans le monomère de départ (*i.e.* carbone, oxygène et phosphore). La contamination de l'azote du fait de l'atmosphère n'intervient que dans le cas d'une décharge très réactive, c'est-à-dire en mode continu.

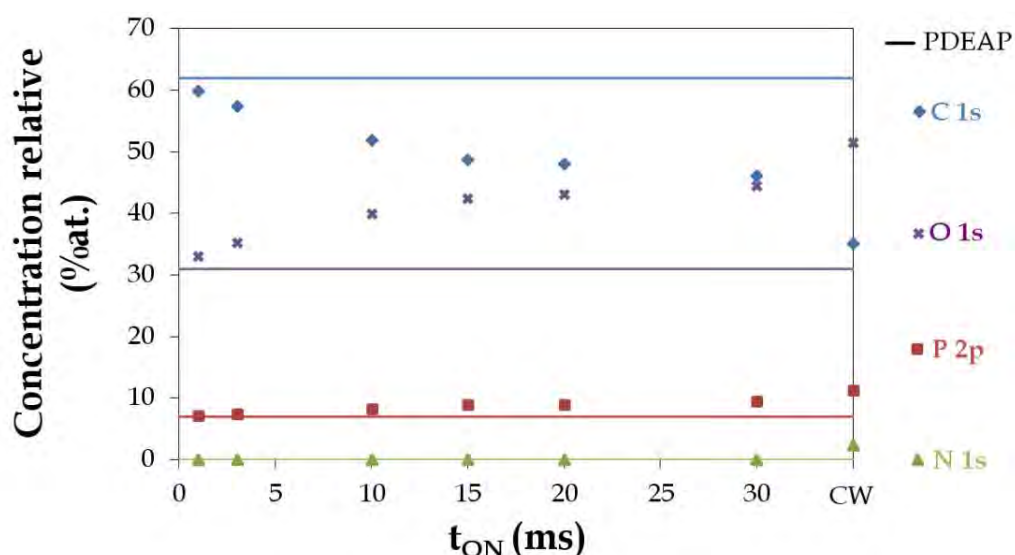


Figure 4-28. Évolution de la concentration atomique relative des films minces en fonction de la durée du t_{ON} . Les lignes pleines représentent les concentrations relatives de l'homopolymère PDEAP associées aux différents éléments selon le code couleur. Les marqueurs représentent les valeurs mesurées sur les revêtements en fonction du t_{ON} des différents éléments selon le code couleur et le type de marqueur utilisé.

La présence du caractère organique est favorisée pour des rapports cycliques faibles alors que la quantité de carbone décroît clairement avec l'augmentation du t_{ON} , indiquant une plus grande fragmentation du monomère. La perte de carbone est accompagnée d'une augmentation de la quantité d'oxygène, alors que la concentration en phosphore semble constante. En comparaison avec la concentration élémentaire de PDEAP utilisée comme référence, nous pouvons affirmer que des rapports cycliques faibles sont nécessaires afin de prévenir le monomère de subir des modifications de composition significatives. Par ailleurs, les concentrations relatives des espèces du carbone, de l'oxygène et du phosphore évoluent de la même manière que dans le cas d'une décharge azote mais avec des valeurs maximales et minimales différentes. Ainsi, même pour un rapport cyclique de 100% (mode continu, CW), le pourcentage atomique de carbone reste tout de même égal à 35% contre 13% lors d'une décharge N_2 . De même, l'oxygène atteint une valeur maximale de 51% en utilisant l'argon comme gaz plasmagène contre 57% en azote. La quantité de phosphore oscille quant à elle entre 7% et 11% dans une décharge argon alors qu'elle peut atteindre 16% dans une décharge continue d'azote.

L'évolution de la concentration des groupements fonctionnels du carbone C 1s des différents revêtements, du monomère et du PDEAP est présentée Figure 4-29.

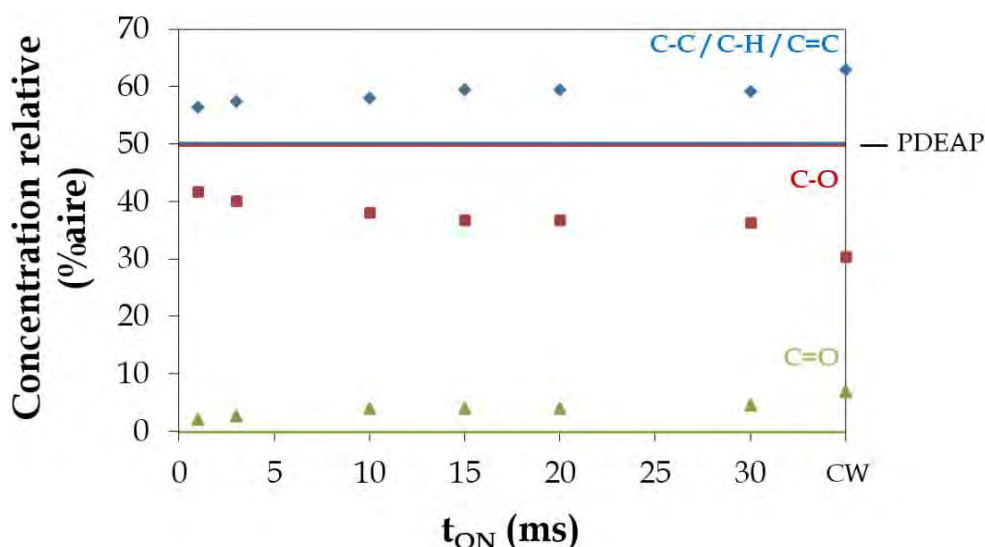


Figure 4-29. Évolution de la concentration des groupements fonctionnels du carbone obtenue par déconvolution des spectres XPS haute résolution des électrons de cœur du carbone (C 1s) pour le PDEAP (lignes) et les dépôts élaborés à différents rapports cycliques (marqueurs).

Dans l'ensemble, l'évolution des groupements fonctionnels carbonés de surface n'est pas très importante. L'apparition du groupement C=O indique qu'une partie des fonctionnalités organiques a été oxydée, cette tendance s'intensifiant logiquement avec la durée du t_{ON} . Cette évolution se fait en parallèle à la diminution des groupements C-O, laissant penser que ce sont les groupements éthoxy qui s'oxydent principalement dans le plasma et non les fonctions aliphatiques (éthyles). Néanmoins, il est important de relativiser ces changements, puisque ceux-ci demeurent faibles en comparaison de ceux observés dans le cas des dépôts ppDEAP réalisés en décharge azote. Les concentrations des éléments pour des t_{ON} faibles se rapprochent d'ailleurs de celles du monomère de départ et du polymère conventionnel.

Les spectres FT-IR et XPS des films obtenus pour les rapports cycliques les plus faibles ont donc montré une rétention de la structure du monomère relativement importante et leurs allures sont proches de celles du PDEAP. Néanmoins, de telles techniques apportent uniquement des informations relatives à la rétention des groupements chimiques et ne permet pas de déterminer la structure complète du revêtement déposé. Afin d'obtenir un aperçu de la composition moléculaire des polymères plasma, nous avons effectué des analyses par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap) couplée à une source d'ionisation MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation*) opérant à la pression atmosphérique. Nous

observons la présence de petits oligomères pour des rapports cycliques faibles (Figure 4-30). Lorsque le t_{ON} est augmenté, nous ne détectons plus que le pic associé à l'acide orthophosphorique (*i.e.* $H_4PO_4^+$) ainsi que le dimère ($n=2$) indiquant que le monomère a été beaucoup plus dissocié dans la décharge.

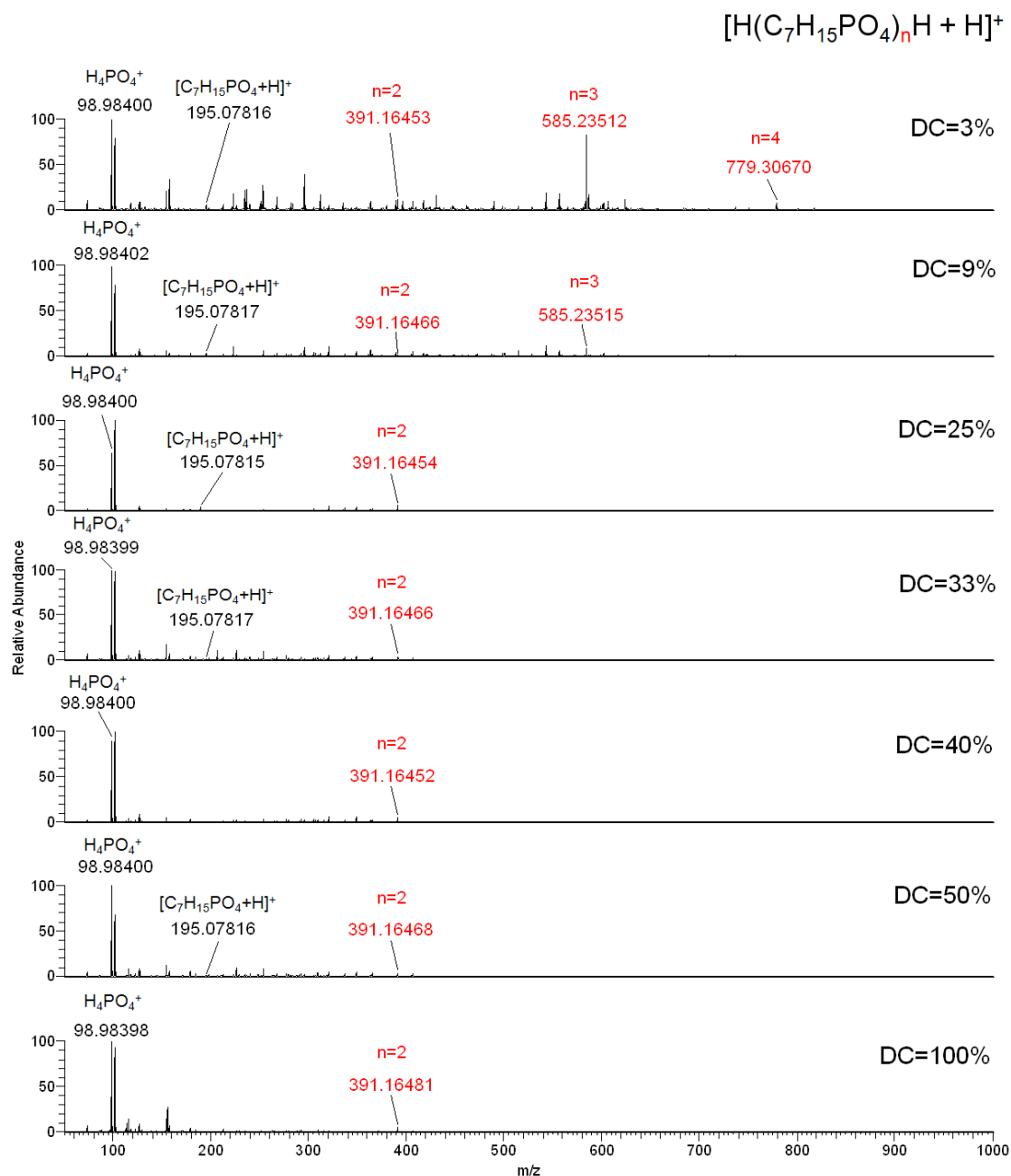


Figure 4-30. Spectres de masse haute résolution AP-MALDI-Orbitrap des polymères plasma obtenus pour différents rapports cycliques (DC) sur la gamme de masse $m/z=50-1000$.

Le dépôt réalisé à un DC de 3% semble donc présenter des motifs de répétition mettant en avant la possibilité d'une réaction ayant eu lieu via le groupement allyle. En nous concentrant plus particulièrement sur ce film, le spectre de masse nous

permet de souligner plusieurs aspects très intéressants quant à la structure moléculaire du polymère plasma (Figure 4-31).

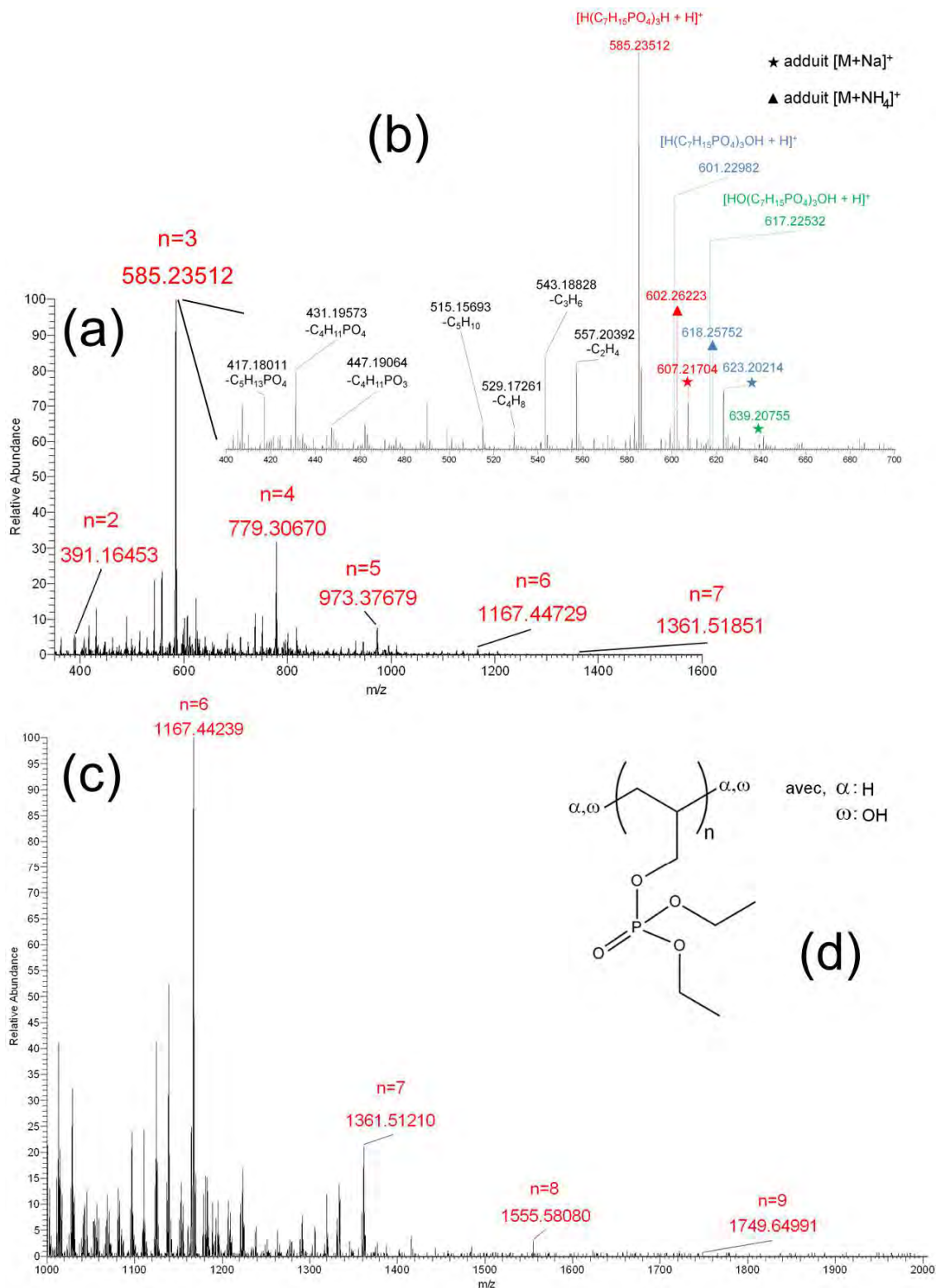


Figure 4-31. Spectres de masse AP-MALDI-Orbitrap du polymère plasma obtenu à un DC de 3% dans la gamme de masse (a) $m/z=350-1600$, (b) $m/z=400-700$ et (c) $m/z=1000-2000$. La structure moléculaire du PDEAP est représentée (d) avec ses groupements terminaux possibles (α et ω pour les groupements terminaux, respectivement $-H$ et $-OH$).

En observant le spectre de masse sur la gamme $m/z = 350-2000$ (Figure 4-31a,c), nous remarquons clairement une distribution régulière des pics les plus intenses, avec une différence de masse égale au motif DEAP ($\Delta m = 194.17$ Da). Nous mettons ici en évidence la présence d'un oligomère PDEAP avec une répétition de motif allant au minimum jusqu'à $n=9$ unités. Le spectre de masse est dominé par l'adduit PDEAP protoné ($[M+H]^+$) avec des groupements terminaux majoritaires de protons ($[H-PDEAP-H + H]^+$). Les oligomères sont détectés avec une très haute précision en masse (< 1 ppm). L'agrandissement autour du pic du trimère (pic de base) (Figure 4-31b) permet de caractériser plus précisément les différentes structures présentes dans le dépôt. Ainsi, nous nous apercevons que le polymère plasma est aussi composé d'oligomères possédant un ou deux groupements hydroxyles terminaux. De plus, nous pouvons observer de nombreuses modifications de la structure moléculaire de base du trimère, correspondant aux pertes de neutres C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , $C_4H_{11}PO_3$, $C_4H_{11}PO_4$, $C_5H_{13}PO_4$ respectivement aux masses $m/z = 557.20392$, 543.18828 , 529.17261 , 515.15693 , 447.19064 , 431.19573 , 417.18011 . Ces pertes sont attribuées en majeure partie aux groupements présents sur le phosphate. Nous sommes donc ici en présence d'un mélange d'oligomères possédant des protons comme groupements terminaux majoritaires et dans une moindre mesure, d'un ou de deux groupements hydroxyles. De plus, une multitude de structures d'oligomères plus dégradés sont également présentes.

En conclusion, le plasma d'argon permet de minimiser la fragmentation de notre monomère et peut, le cas échéant, permettre la croissance d'un dépôt via la polymérisation par le groupement allyle, menant à la synthèse d'oligomères PDEAP. La couche mince ainsi créée reste néanmoins un mélange de ces oligomères et de fragments oligomériques.

Nous sommes finalement parvenus à déposer un revêtement favorisant un mécanisme de croissance basé sur la polymérisation radicalaire du DEAP via le groupement allyle. Ce dépôt, en conséquence, ne présente pas de quantité détectable de polyphosphate.

4.2. Étude de la stabilité du revêtement dans un milieu saturé en vapeur d'eau

L'étude du vieillissement a été effectuée sur le dépôt réalisé avec un rapport cyclique de 3%. Dans ces conditions, nous avons pu établir que nous avons réussi à polymériser notre monomère en amorçant la réaction de propagation par la double liaison. Ainsi, nous sommes arrivés au résultat pour lequel nous avons travaillé et qui avait motivé le changement de monomère.

L'évolution visuelle du revêtement dans une atmosphère saturée en humidité révèle plusieurs caractéristiques de notre dépôt et du mécanisme de greffage de la couche sur le substrat.

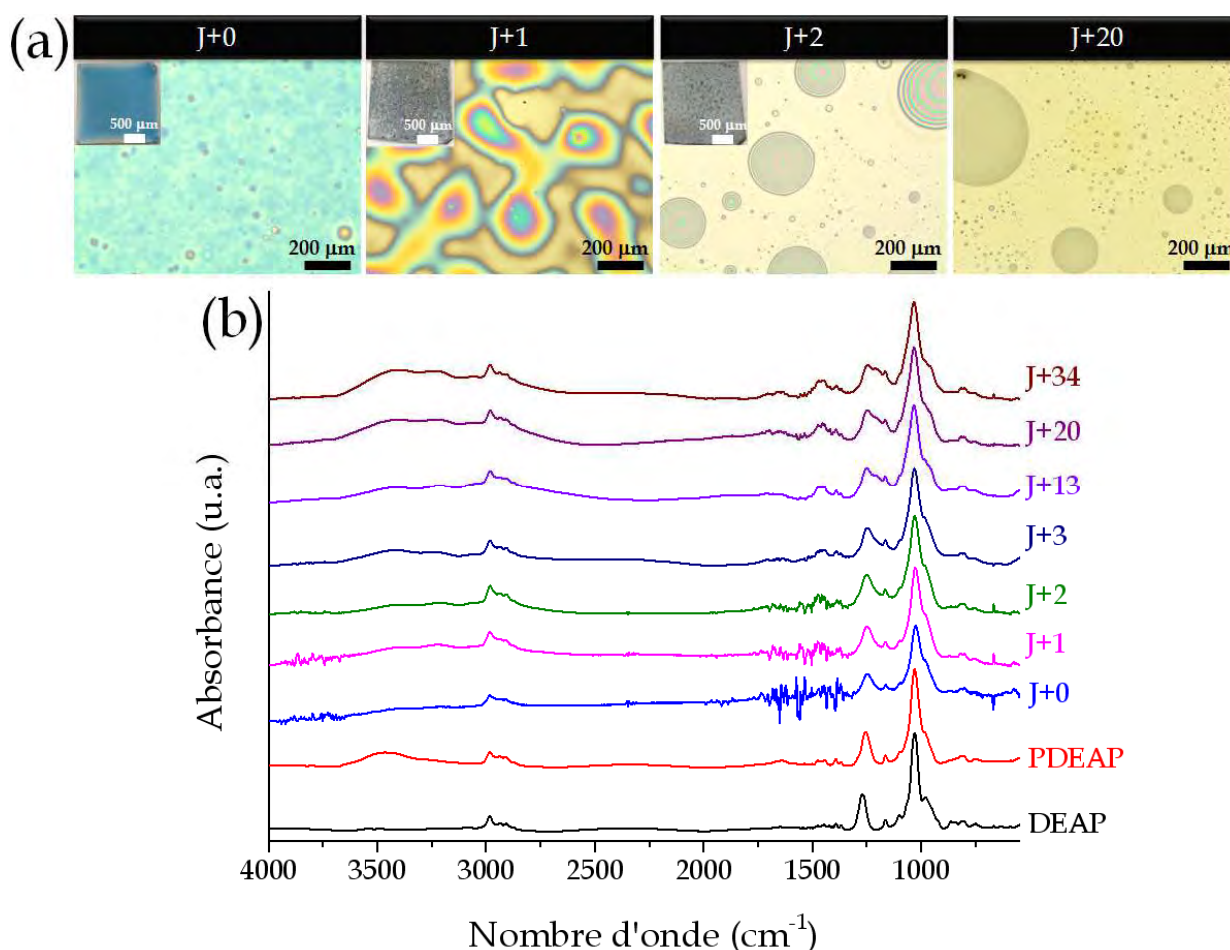


Figure 4-32. (a) Clichés de microscopie optique de l'échantillon obtenu à un rapport cyclique de 3% pour des temps d'exposition de 0 jour (jour du dépôt, J+0), 1 jour (J+1), 2 jours (J+2) et 20 jours (J+20). Leur photographie respective est ajoutée afin de mieux relativiser le vieillissement à toute la surface du dépôt. (b) Spectres FT-IR du ppDEAP réalisé pour un rapport cyclique de 3%, et pour différents temps d'exposition. Les spectres du DEAP et PDEAP sont également indiqués. Tous les spectres sont normalisés au pic attribué à l'élongation asymétrique de P-O dans P-O-C ($\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$).

Comme discuté préalablement, ce test représente des conditions extrêmes pour la stabilité des polyphosphates. Or, dans le cas présent, le revêtement ne possède pas de polyphosphates (quantités non détectables du moins) et consiste en un mélange d'oligomères de type PDEAP (Figure 4-32b). Pourtant, même si visuellement le dépôt vieillit plus lentement que dans les cas précédemment étudiés (TEP et DEAP en décharge azote), il évolue malgré tout. Ainsi, cette modification du dépôt doit s'expliquer par d'autres raisonnements. En particulier, en considérant que des groupements P-OH de nos phosphates puissent se condenser avec des groupements Si-OH à l'extrême surface du substrat, il est probable que l'accroche de la couche sur le substrat silicium se réalise via des liaisons type Si-O-P. Ces dernières étant facilement hydrolysables, il s'en suit alors le décrochage du dépôt de notre substrat, qui va mener à la formation de gouttelettes observées suite à la mobilité des chaînes oligomériques. Ce processus avait déjà été remarqué et expliqué plus tôt dans ce chapitre pour un dépôt ppDEAP en décharge azote avec un rapport cyclique équivalent (3%), de même qu'il explique probablement la formation des flaques observées dans le cas des dépôts ppTEP vieillies à l'ambiante ou en dessiccateur. Dans ce cas-ci, le dépôt est encore plus organique car composé d'oligomères conventionnels, ce qui réduit d'autant la vitesse de démouillage.

D'autre part, si d'un point de vue chimique, le film évolue moins (Figure 4-32b) que ceux testés précédemment (réalisés dans une décharge d'azote), plusieurs faibles évolutions sont toutefois importantes à noter. Comme précédemment en décharge d'azote, nous observons le dédoublement du pic P=O (associé/non associé) qui exprime l'augmentation du désordre structural en fonction du temps qui s'écoule. De plus, des contributions autour de 1500 cm^{-1} sortent du bruit de fond de la même manière que l'étude précédente et elles sont associées à Et-O ($\sim 1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) ainsi qu'aux groupements azotés (amine, amide, imine, oxime ; $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$). Enfin, les évolutions les plus remarquables ont lieu dans la gamme $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Ici encore, la corrélation peut être faite avec l'étude préalable (Figure 4-23) puisque ce sont les mêmes pics qui évoluent entre J+0 et J+34, à 3065 cm^{-1} , 3232 cm^{-1} et 3402 cm^{-1} , respectivement attribuables à =C-H, élongation symétrique de NH_2 et/ou élongation OH dans les oximes liés ($\text{C}=\text{N-OH}$), élongation asymétrique NH_2 et/ou élongation OH (liaison hydrogène intermoléculaire)^{16,21}.

4.3. Étude de la stabilité du revêtement dans des conditions ambiantes

En se plaçant dans les conditions ambiantes de notre laboratoire (Humidité Relative = $45\% \pm 4$; Température = $23.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5$), nous observons l'apparition de « cratères » au bout d'une vingtaine de jours. L'évolution semble suivre celle observée dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau mais avec une cinétique plus lente (Figure 4-33a).

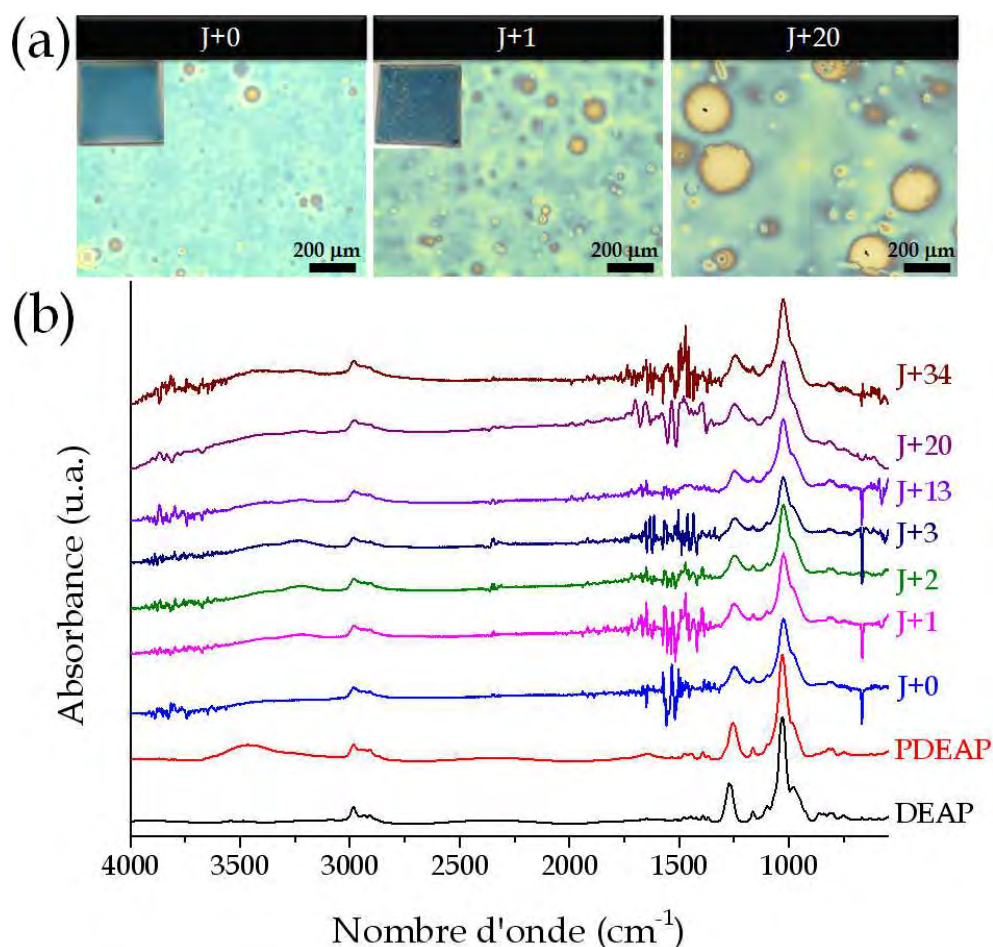


Figure 4-33. (a) Clichés de microscopie optique de l'échantillon obtenu à un rapport cyclique de 3% à des temps d'exposition de 0 jour (jour du dépôt, J+0), 1 jour (J+1) et 20 jours (J+20). Leur photographie respective est ajoutée dans certains cas afin de mieux relativiser le vieillissement à la totalité de la surface du dépôt. (b) Spectres FT-IR du ppDEAP réalisé pour un rapport cyclique de 3%, et à différents temps d'exposition. Les spectres du DEAP, PDEAP sont également indiqués. Tous les spectres sont normalisés au pic attribué à l'élongation asymétrique de P-O dans P-O-C ($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$).

Aucune modification n'est à noter d'un point de vue chimique (Figure 4-33b) et les conclusions à tirer sont identiques à celles obtenues en atmosphère humide, à une

échelle de temps près. En comparaison du dépôt réalisé dans les mêmes conditions mais dans une décharge d'azote, nous pouvons remarquer que dorénavant le pic associé à la double liaison P=O n'a pas tendance à se dédoubler dans l'immédiat et qu'aucun épaulement intense n'apparaît significativement au-dessus de 3000 cm⁻¹. De plus, la cinétique de démouillage semble beaucoup plus lente en décharge argon qu'en décharge azote (pour un DC de 3%) si nous comparons le cliché à J+20 (Figure 4-33a) et le cliché à J+28 (Figure 4-24). Aussi, sachant que le film mince déposé avec un DC de 3% par AP-DBD ne possède pas uniquement un caractère organique comme celui réalisé dans une décharge azote, mais est constitué d'oligomères (plus ou moins oxydés), nous pouvons conclure que le dépôt n'est pas sensible chimiquement à l'hydrolyse via les liaisons P-O-P et que la couche en tant que telle ne se dégrade pas. En revanche, étant donné que nous observons un phénomène de démouillage, nous pouvons envisager que celui-ci est dû à l'interface entre le dépôt et le substrat, comme préalablement discuté. D'ailleurs, si nous n'étudions pas plus en détails ce phénomène dans la suite de notre étude, il est intéressant de dire que, si un dépôt ppDEAP réalisé sur un wafer de silicium démouille avec le temps (sans changement de la chimie du revêtement), ce même dépôt réalisé sur un substrat polymère ne présente aucun changement visuel notable, et ce sur la même durée de stockage dans nos conditions ambiantes de température et d'humidité relative.

5. Conclusions du Chapitre 4

Ce chapitre était dédié à l'étude de la polymérisation plasma du DEAP dans le but de déposer un revêtement phosphoré adhérent et présentant une stabilité hydrolytique accrue par rapport à celle obtenue dans le cas de dépôts ppTEP. Pour cela, nous avons élaboré une stratégie reposant sur l'utilisation d'un monomère structuellement très proche du TEP mais possédant une fonctionnalité plus réactive, qui devait permettre la croissance de la couche mince via cette double liaison sans avoir à fragmenter le phosphate, ceci afin d'éviter au maximum la formation de polyphosphates.

Nous avons d'abord comparé le comportement du DEAP dans le plasma à celui de TEP en utilisant les mêmes conditions de dépôts optimisées que dans le Chapitre 3 (et en particulier l'azote comme atmosphère principale de la décharge). Le résultat ne fut pas convaincant puisque le même mécanisme de dépôt semble avoir été favorisé.

Nous avons ensuite étudié l'intérêt de hacher un signal électrique alternatif dans le but de mieux contrôler la chimie et les mécanismes de croissance des revêtements phosphorés (toujours en décharge azote). Il a ainsi été démontré que la chimie des films peut être ajustée entre un dépôt organique phosphaté et un revêtement plus inorganique basé sur des réseaux polyphosphates. Cette évolution se développe en corrélation avec la modification du rapport cyclique et/ou de la puissance dissipée dans la décharge. Pour des rapports cycliques faibles, les dépôts révèlent un caractère organique prononcé avec une rétention de la structure du monomère, tandis que pour des rapports cycliques plus élevés, les films minces sont composés d'une base polyphosphate. Ces paramètres du procédé régulent en fait le taux de fragmentation du DEAP dans la décharge afin d'obtenir différents mécanismes de dépôt de polymères plasma contenant des phosphates. Les cinétiques et structures chimiques peuvent être ajustées, permettant une compréhension plus approfondie du comportement du DEAP dans un procédé comme le nôtre. Pendant le t_{ON} , il est important de prendre en compte la puissance de la décharge qui permet la création d'espèces réactives, de même que sa durée qui est aussi primordiale puisque le taux de dissociation du monomère est relié à son temps de résidence dans la décharge. Par ailleurs, des phénomènes de gravure ont aussi été reportés et jouent un rôle dans la chimie du revêtement. Pendant le t_{OFF} , les réactions peuvent être contrôlées par les espèces réactives créées (lorsque le t_{ON} est faible et le plasma peu énergétique) et le temps qui leur est laissé pour réagir. D'un point de vue du vieillissement des couches, nous avons clairement mis en évidence plusieurs niveaux de stabilité hydrolytique reliés à la chimie des dépôts.

Enfin, nous avons voulu étudier l'influence d'un autre gaz plasmagène que l'azote sur les mécanismes de croissance des films. Nous avons ainsi pu développer avec l'argon, un procédé de dépôt permettant d'élaborer un revêtement présentant les caractéristiques chimiques d'un oligomère. Ainsi, dans le cas d'une décharge pulsée avec un très faible rapport cyclique (3%), nous avons pu promouvoir la croissance d'une couche mince de type PDEAP via la réaction en chaîne des radicaux libres allyliques. L'argon permet de conduire à des dépôts différents de l'azote pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'argon ne permet pas d'intégrer des espèces réactives contrairement à l'azote qui interagit avec le monomère (incorporation d'azote régulièrement observée). Ensuite, un plasma d'argon possède en général une réactivité plus faible qu'un plasma d'azote. Enfin, il est probable que les phénomènes

de gravure observés en DBD d'azote sont moins importants avec l'argon comme gaz plasmagène. Par ailleurs, les revêtements synthétisés par DBD d'argon ont permis de révéler qu'un problème d'interface pouvait aussi participer au vieillissement des films à travers l'hydrolyse de liaisons Si-O-P quand un substrat silicium est utilisé. Ce phénomène intervient également probablement lors du démouillage des films réalisés en atmosphère d'azote.

Devant ces résultats mitigés, une autre alternative a également été envisagée afin d'améliorer encore la stabilité des couches minces ppTEP à base de phosphore. Elle repose sur la mise au point d'un co-dépôt où les macromolécules composées de polyphosphates seraient protégées par une matrice siliciée possédant de bonnes propriétés de résistance à l'eau. Nous avons donc choisi d'associer le monomère HMDSO au TEP afin de promouvoir ce type de couche mince (objet du Chapitre 5). Cette association présente également l'intérêt de bénéficier d'éventuels effets de synergie entre le phosphore, le silicium et l'azote²³ en vue de revêtements possédant des propriétés anti-feu.

Références

- (1) S. Inoue, H. Tamezawa, H. Aota, A. Matsumoto, K. Yokoyama, Y. Matoba, M. Shibano, *Macromolecules* **2011**, 44, 3169-3173.
- (2) A. Matsumoto, T. Kumagai, H. Aota, H. Kawasaki, R. Arakawa, *Polymer Journal* **2009**, 41, 26-33.
- (3) H. Tamezawa, T. Kumagai, H. Aota, A. Matsumoto, T. Totsuka, H. Fujie, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 2732-2737.
- (4) N. Rabasso, publié dans Chimie Organique : Hétéroéléments, Stratégies de synthèse et Chimie Organométallique, *De Boeck* **2006**.
- (5) D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 4219-4236.
- (6) S. Sundarrajan, K. Kishore, K. Ganesh, *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* **2001**, 40, 41-45.
- (7) R.R. Devi, C.N. Saikia, A.J. Thakur, T.K. Maji, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, 2461-2467.
- (8) E. Akdogan, M. Mutlu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2012**, 89, 289-294.
- (9) F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 1041-1073.
- (10) J. Friedrich, *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 783-802.
- (11) C.L. Rinsch, X. Chen, V. Panchalingam, R.C. Eberhart, J.H. Wang, R.B. Timmons, *Langmuir* **1996**, 12, 2995-3002.
- (12) N.M. Mackie, N.F. Dalleska, D.G. Castner, E.R. Fisher, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 349-362.
- (13) D.O.H. Teare, C.G. Spanos, P. Ridley, E.J. Kinmond, V. Roucoules, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, S. Coulson, C. Willis, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 4566-4571.
- (14) C. Tarducci, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 2541-2545.
- (15) L.M. Han, R.B. Timmons, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 3121-3129.
- (16) G. Socrates, publié dans Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts, *Wiley* **2001**.
- (17) F. Hilt, D. Duday, N. Gherardi, G. Frache, J. Bardou, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 556-563.

- (18) F. Mangolini, A. Rossi, N.D. Spencer, *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 5614-5627.
- (19) M. Crobu, A. Rossi, F. Mangolini, N.D. Spencer, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 403, 1415-1432.
- (20) M. Nocun, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 333, 90-94.
- (21) E. Lecoq, D. Duday, S. Bulou, G. Frache, F. Hilt, R. Maurau, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 250-261.
- (22) G. Marque, *Absorption de l'eau par les polymères*, Université de Savoie, **2009**, Thèse.
- (23) Q. Li, P. Jiang, Z. Su, P. Wei, G. Wang, X. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 854-860.

Chapitre 5

Étude de la croissance de co-dépôts
synthétisés à partir de
TriÉthylPhosphate (TEP) et
d'HexaMéthylDiSiloxane (HMDSO)

Performance anti-feu

Introduction

La seconde stratégie visant à améliorer la stabilité des couches phosphorées consiste à co-injecter un deuxième précurseur avec le TEP dans la décharge afin de stabiliser le dépôt. Nous avons choisi de travailler avec HMDSO comme comonomère dans le but d'améliorer la stabilité hydrolytique des films en ajoutant une composition chimique siliciée.

La première partie a pour objectif de présenter l'influence de l'utilisation d'un comonomère silicié afin de stabiliser les films minces organophosphorés à l'hydrolyse.

La deuxième partie s'intéresse à l'optimisation des conditions opératoires afin d'élaborer des revêtements présentant des caractéristiques physico-chimiques qui pourraient permettre d'obtenir un bon comportement au feu.

La dernière partie s'intéresse au comportement au feu de différents polymères synthétiques revêtus par les films minces optimisés, développés et appliqués à ces matériaux plastiques.

1. Co-dépôts de HMDSO/TEP

1.1. Intérêt d'un co-dépôt

Afin de pallier les problèmes de stabilité de nos couches, nous avons eu recours à l'utilisation de deux comonomères. Nous avons choisi d'utiliser HMDSO comme second précurseur. En effet, ce dernier présente de multiples avantages puisqu'il permet de déposer des couches minces hydrolytiquement stable à des vitesses intéressantes, il est facile à injecter, chimiquement stable, et il ne présente pas de risques élevés lors de sa manipulation. Par ailleurs, c'est également un précurseur qui a été très largement étudié depuis les années 2000 dans les DBDs. Enfin, dans le domaine de l'ignifugation, des revêtements siliciés ont déjà été utilisés comme couche barrière¹⁻⁶ et il existerait aussi des effets de synergie entre le silicium, l'azote et le phosphore permettant une meilleure efficacité en termes de réaction au feu⁷.

La stratégie que nous avons développée consiste à préparer différentes solutions à base de HMDSO et de TEP dans des proportions variées (Figure 5-1). La première remarque pouvant être apportée est que ces deux précurseurs sont parfaitement miscibles et ce pour toutes les concentrations testées.

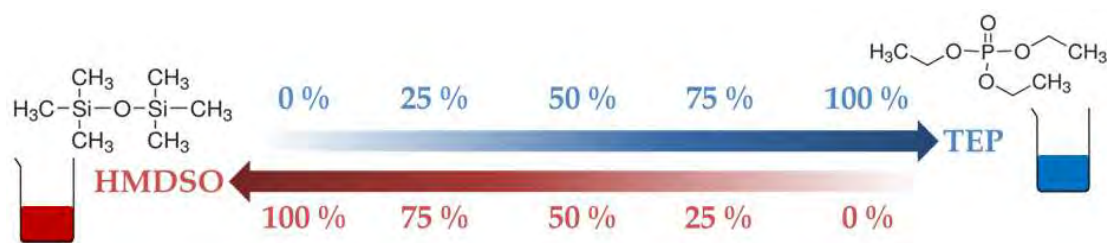


Figure 5-1. Stratégie de préparation des solutions HMDSO/TEP en termes de concentration volumique.

Nous avons réalisé cinq solutions différentes en ajustant le pourcentage volumique de HMDSO et de TEP. Afin d'étudier l'influence de HMDSO sur la stabilité des revêtements ppTEP, nous nous sommes placés dans des conditions proches de celles explicitées dans le Chapitre 3, mais en utilisant un système d'injection différent. Nous avons en effet choisi de remplacer le précédent système d'injection (bulleur) par un système de vaporisation (*cf.* Chapitre 2) du fait des pressions de vapeurs saturantes très différentes entre HMDSO (4400 Pa à 20°C) et TEP (10 Pa à 20°C), qui limite très largement la maîtrise des mélanges (gamme trop restreinte, problème

technique au niveau de l'injection). Nous comparons dans le paragraphe suivant l'impact de ce changement sur les propriétés des films déposés.

Les conditions utilisées pour l'étude qui suit sont résumées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1. Paramètres de dépôt pour l'étude de la co-injection HMDSO/TEP.

Gaz plasmagène	Densité de puissance (W·cm ⁻²)	Fréquence (kHz)	Débit liquide (g·h ⁻¹)	Flux de gaz total (slm)
Azote	1.0 (± 0.1)	10 (± 0.5)	1	5

1.2. Étude de la couche mince

Cette partie s'attache à étudier les différents dépôts qu'il est possible d'obtenir en modifiant uniquement la concentration du mélange de la solution, à analyser les propriétés physico-chimiques des revêtements et à les corrélérer avec la stabilité hydrolytique.

1.2.1. Comparaison des films minces ppTEP obtenus avec le bulleur *vs.* le système de vaporisation

Une description détaillée du fonctionnement du système de vaporisation est disponible dans le Chapitre 2.

Plusieurs spécificités différencient le bulleur utilisé dans les Chapitres 3 et 4, et le système de vaporisation utilisé dans le Chapitre 5. Le principal changement réside dans la concentration de précurseur qui est injectée dans la décharge. Précédemment, nous introduisons 10 ppm de TEP avec le bulleur tandis qu'avec le nouveau système d'injection (selon les conditions du Tableau 5-1) le débit minimal d'injection conduit à une concentration de 440 ppm de TEP.

Nous avons donc comparé les spectres FT-IR et les concentrations relatives atomiques des films ppTEP (Figure 5-2) réalisés à partir du bulleur (Chapitre 3) et à partir du système de vaporisation.

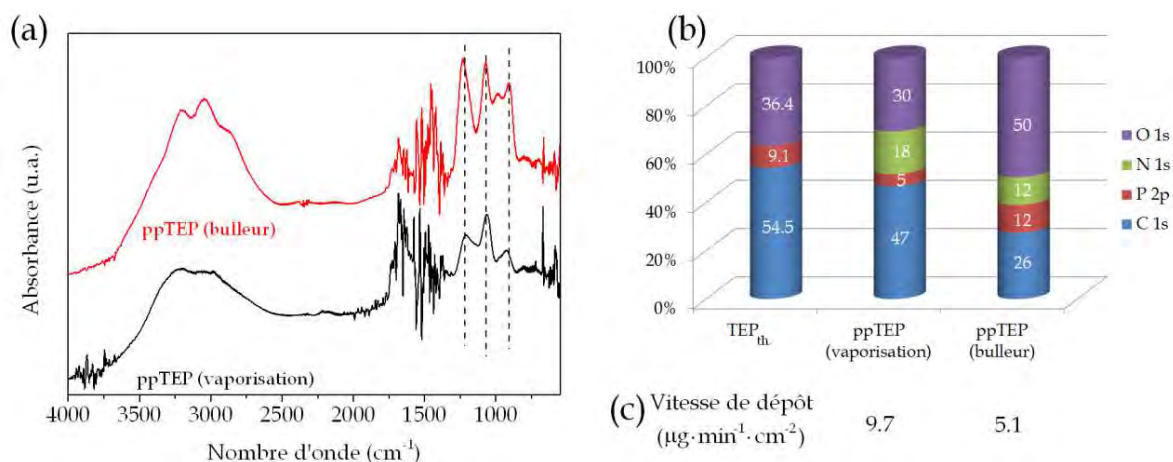


Figure 5-2. (a) Spectres FT-IR des dépôts ppTEP réalisés selon les paramètres optimum déterminés dans la Chapitre 3 et à partir de deux systèmes d'injection différents. (b) Concentrations atomiques relatives correspondants aux couches minces analysées par FT-IR et au TEP théorique. (c) Vitesse de dépôt des films ppTEP en fonction du système d'injection utilisé.

Nous pouvons observer que le dépôt obtenu à partir du nouveau système d'injection (vaporisation) possède une quantité plus importante de carbone, et se rapproche plus de la composition initiale du précurseur. Nous remarquons également que la proportion de phosphore et d'oxygène est plus importante pour le film mince synthétisé à partir du bulleur (Figure 5-2b). Ces observations sont en accords avec les caractéristiques des groupements fonctionnels analysés par FT-IR (Figure 5-2a). En effet, les spectres indiquent une différence d'intensité pour plusieurs pics, et qui est particulièrement intéressant dans le cas de la bande à 920-900 cm⁻¹ correspondante à l'élongation asymétrique de la liaison P-O-P. De plus, il est intéressant de noter que la quantité d'azote augmente avec la quantité de carbone. Cela pourrait vouloir dire que l'azote est incorporé dans les revêtements par réactions avec le carbone. Par ailleurs, la vitesse de dépôt du film ppTEP élaboré avec la nouvelle injection (vaporisation, 9.7 $\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) est supérieure à celle du revêtement synthétisé avec le bulleur (système d'injection du Chapitre 3, 5.1 $\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Nous pouvons donc conclure que le dépôt réalisé à partir du nouveau système d'injection possède bien les caractéristiques d'un film ppTEP comme obtenu avec le bulleur, même s'il présente un caractère légèrement plus organique. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de concentration de précurseur injectée dans la décharge selon le type d'injection pour une même puissance dissipée (bulleur = 10 ppm ; vaporisation = 440 ppm). Ainsi, dans le cas de l'injection avec le vaporisateur, la quantité de monomère est déterminée lorsque celui-ci est encore sous sa forme

liquide et il est donc moins facile de contrôler son injection pour de très petits débits. De ce fait, les quantités pouvant être injectées dans la chambre de nébulisation/vaporisation sont plus importantes que dans le cas d'un bulleur. Si le changement de système d'injection multiplie par 44 la concentration de précurseur injectée dans la décharge, la vitesse de croissance n'augmente quant à elle seulement d'un facteur 2. Ceci démontre qu'une partie importante du précurseur injectée dans la décharge avec le système de vaporisation n'est pas impliquée dans les réactions de croissance de la couche mince, ce qui est due à la diffusion des espèces à la surface qui représente le facteur limitant de nos réactions de croissance. La différence importante de concentration relative de phosphore s'explique donc par une différence de dissociation du monomère. En effet, celui-ci sera moins dissocié dans la décharge s'il est présent en plus grande quantité (facteur de Yasuda), ce qui explique que le dépôt ppTEP obtenu à partir du vaporiseur présente une plus faible quantité de polyphosphate dans sa structure et vraisemblablement une plus grande rétention de ces groupements éthoxy (quantité plus importante de carbone). Il est nécessaire de préciser que les films minces présentent des consistances solides, macroscopiquement équivalentes à ceux déposés à l'aide du bulleur.

1.2.2. Influence du ratio volumique HMDSO:TEP

L'étude que nous allons mener à présent va permettre d'établir l'influence de la composition du mélange HMDSO/TEP, et donc de leur concentration injectée dans la décharge (Tableau 5-2), sur les propriétés physico-chimiques des dépôts.

Tableau 5-2. Concentrations en HMDSO et TEP injectées dans la décharge selon le ratio volumique de la solution utilisée pour un débit liquide total de 1 g·h⁻¹.

HMDSO : TEP	[HMDSO]	[TEP]
(v/v)	(ppm)	(ppm)
100 : 0	500	0
75 : 25	370	110
50 : 50	250	220
25 : 75	330	125
0 : 100	0	440

1.2.2.1. Morphologie des revêtements

Les couches minces déposées par AP-DBD, conformément aux différentes concentrations relatives utilisées, mènent à des morphologies plutôt variées (Figure 5-3).

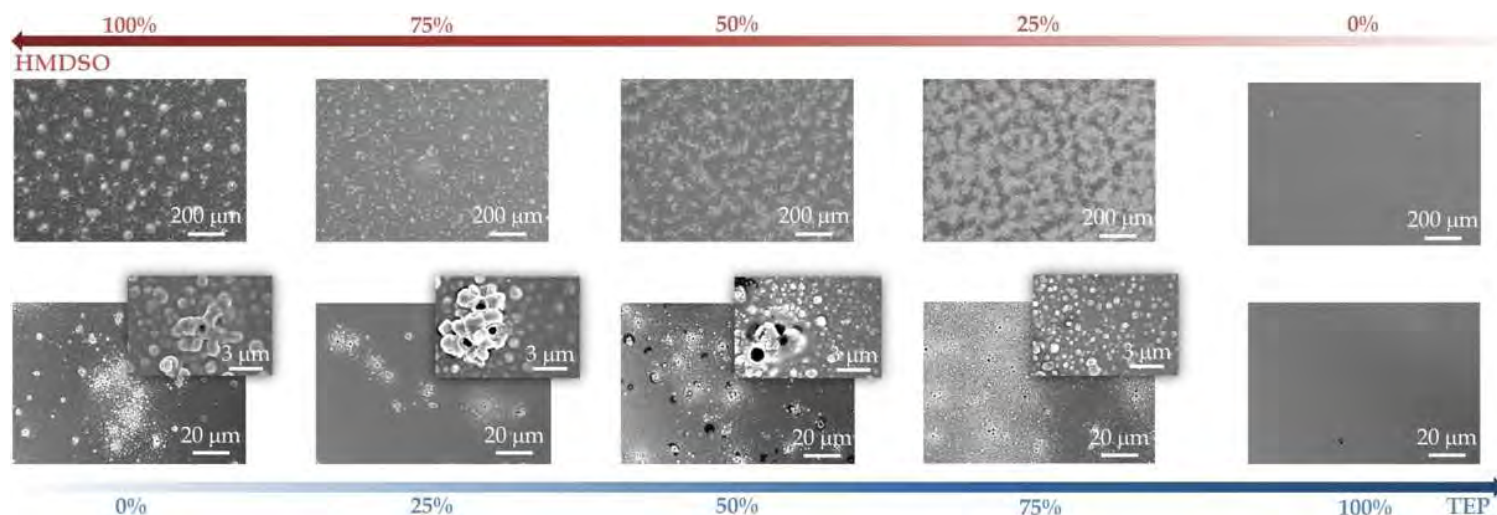


Figure 5-3. Clichés MEB représentant les différentes morphologies obtenues selon les rapports volumiques HMDSO:TEP utilisés.

Seul le film mince synthétisé à partir d'une solution pure de TEP présente une morphologie lisse et sans présence de particules ou de défauts (idem au Chapitre 3). En revanche, l'introduction d'HMDSO dans la solution provoque une rugosité plus ou moins importante en fonction de la concentration de mélange utilisée. La variation de l'épaisseur des couches peut cependant aussi influencer sur la morphologie de surface. Toutefois, il a déjà été montré que l'augmentation de la concentration d'HMDSO injectée dans une décharge DBD réduit la rugosité de surface^{8,9}. Ces évolutions ont été expliquées par les différents mécanismes de dépôt mis en jeu. À même puissance dissipée et pour une concentration faible en HMDSO (facteur de Yasuda élevé), le précurseur serait plus fragmenté favorisant la production de particules en phase homogène pouvant se déposer par la suite sur la surface¹⁰ et ayant pour conséquence une topographie plutôt rugueuse, alors que pour des concentrations plus élevées, le précurseur seraient moins dissocié favorisant la croissance d'un film lisse en phase hétérogène pouvant éventuellement intégrer les agrégats formés en phase gazeuse. En tenant compte de ce qui vient d'être énoncé concernant le comportement de HMDSO et plus particulièrement, sa morphologie en fonction de sa concentration dans une DBD, nous pouvons affirmer que le même

type de phénomène est observé dans le cas des co-dépôts (Figure 5-3). En effet, la proportion de « grains » à la surface du dépôt a tendance à augmenter à mesure que la concentration en HMDSO dans la décharge diminue. Il semblerait donc que la morphologie du dépôt soit dépendante du mode de croissance de HMDSO et pas de TEP, décrivant de ce fait différents mécanismes de dépôt selon les solutions utilisées. Nous avons vu que le système d'injection a une influence sur l'épaisseur des revêtements et sur leur chimie. Cependant, en faisant évoluer le ratio volumique de la solution HMDSO/TEP, nous étudions uniquement la différence de réactivité entre les deux précurseurs puisque le système d'injection est commun à tous les dépôts. Ainsi, la Figure 5-4 présente les différences de vitesse de croissance des couches minces et met donc en avant les différences de réactivité existant entre HMDSO et TEP.

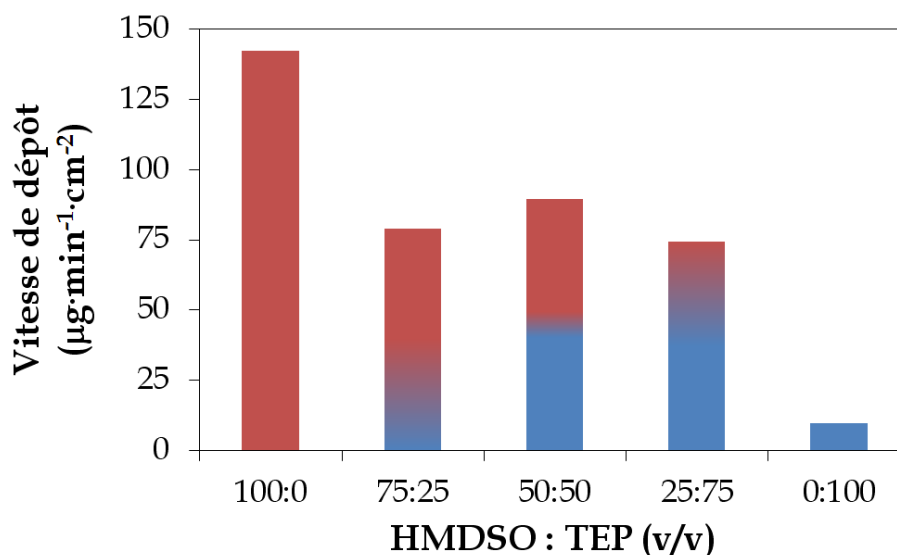


Figure 5-4. Vitesse de dépôt des films élaborés en fonction des rapports volumiques HMDSO:TEP.

En comparant les prises de masse obtenues pour HMDSO (100:0) et TEP (0:100), nous observons clairement que la vitesse de croissance obtenue avec HMDSO ($142.3 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) est bien plus importante (15 fois plus) que celle obtenue avec TEP ($9.7 \mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$). En revanche, pour les solutions contenant différentes proportions de comonomères, nous notons des vitesses de dépôt intermédiaires à ce qui a été précédemment observé. Il y a donc fort à parier qu'il existe une compétition entre la réactivité de HMDSO et de TEP.

1.2.2.2. Chimie des revêtements

En nous intéressant à la chimie des films minces, nous allons pouvoir observer plus précisément les différences qui pourraient discriminer les dépôts et permettre ainsi de conclure sur la réactivité des précurseurs et donc, sur le(s) mode(s) de croissance des films. Les liaisons et les groupements caractéristiques constituant nos revêtements ont été caractérisés et déterminés par spectroscopie FT-IR (Figure 5-5). L'attribution des bandes est déduite de la littérature¹¹⁻¹⁵ et les principaux pics observés sont résumés dans le Tableau 5-3. Tous les spectres présentent une bande large entre 3000 et 3600 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation O-H. Autour de 2900 cm^{-1} apparaît un pic avec un épaulement correspondant aux modes d'élongation C-H asymétriques et symétriques du méthyle CH_3 . Dans le cas des dépôts réalisés à partir d'une solution contenant HMDSO, la bande large et intense observée entre 1200 et 970 cm^{-1} est associée aux vibrations d'élongations asymétriques de la chaîne Si-O-Si.

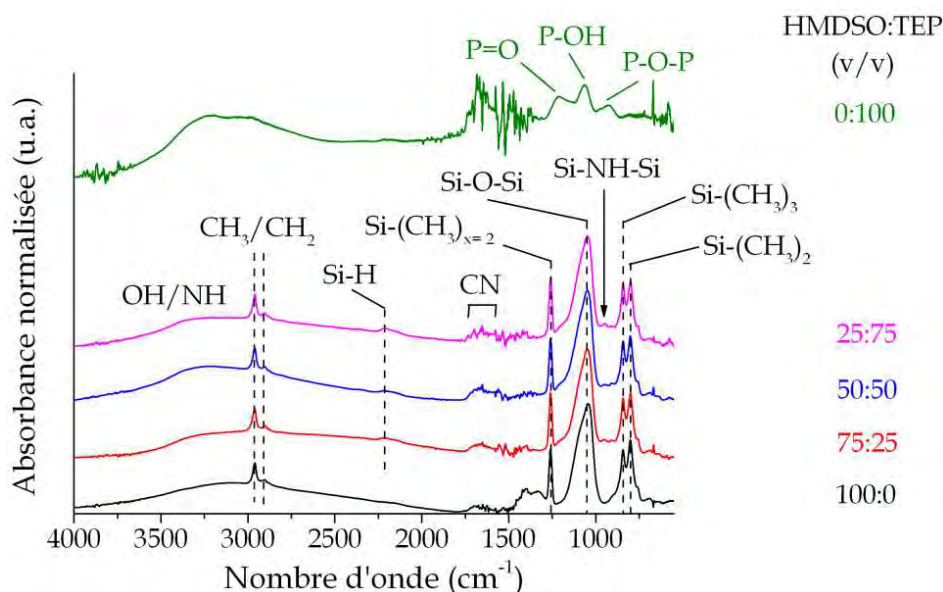


Figure 5-5. Spectres FT-IR des films obtenus selon les différentes solutions utilisées et normalisés au pic Si-O-Si (exception faite du dépôt réalisé à partir d'une solution pure de TEP).

La région des spectres entre 1300 et 1240 cm^{-1} est très utile pour la détermination du degré d'oxydation des atomes de silicium. En effet, le pic d'absorption est associé à la déformation symétrique (« umbrella ») C-H du méthyle présent dans les groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_{x=1,2,3}$ et a la particularité de se déplacer vers les grands nombres d'onde avec la diminution du nombre de groupements CH_3 liés à l'atome de silicium. Ici, le pic se situe à $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ ce qui équivaut à $x = 2$, donc au groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Ceci nous

confirme la création majoritaire de couches minces de type PDMS de formule brute $\text{SiO}_{2/2}(\text{CH}_3)_2$. Les pics entre 950 et 700 cm^{-1} sont plus difficiles à analyser du fait de la superposition de plusieurs modes de vibration. Néanmoins, il est tout de même possible de repérer les modes vibrationnels $\rho(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{Si-C})$ attribués à la fois aux vibrations de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (850-830 cm^{-1}) et de $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (810-800 cm^{-1}). Par ailleurs, nous notons une particularité dans le cas des spectres FT-IR correspondant aux dépôts issus des comonomères, avec l'apparition du pic à 950 cm^{-1} attribué à la liaison Si-NH-Si.

Tableau 5-3. Attribution des principaux pics observés pour les différents dépôts obtenus et représentés Figure 5-5.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison chimique	Mode de vibration	Références
3600-3000	O-H	Élongation	
3200-3000	N-H	Élongation	
2985-2910	C-H (dans CH_2 , CH_3)	Élongation	
2210	Si-H	Élongation	
1650-1500	CN	Élongation	
1260	Si-(CH_3)	Cisaillement de (CH_3) dans Si- CH_3	13-18
1200-970	Si-O-Si	Élongation	
950	Si-NH-Si	Élongation asymétrique de (Si-N-Si) dans Si-NH-Si	
850-830	Si-(CH_3) ₃	Élongation	
810-800	Si-(CH_3) ₂	Élongation	

Le spectre FT-IR confirme ainsi la création de dépôts présentant principalement une empreinte spectrale typique d'un PDMS synthétisé en DBD d'azote¹⁵. En comparaison au spectre de ppTEP, nous remarquons qu'aucune signature de phosphore n'est réellement présente dans les spectres FT-IR des dépôts issus des mélanges. Seul un très léger pic semblerait sortir vers 580 cm^{-1} , région dans laquelle nous n'observerions pas de superposition, typique de la déformation angulaire $\delta(\text{P-O})$. Néanmoins, il est difficile de conclure réellement quelque chose uniquement à

partir de ce pic. Toutefois, si celui-ci est attribué au phosphate, il représente une quantité très faible dans la couche.

Après analyse des couches minces par XPS et EDX, nous observons que tous les dépôts élaborés à partir des solutions de mélange contiennent du silicium, de l'oxygène, du carbone, de l'azote et du phosphore avec un ratio Si:O:C:N:P qui dépend de la concentration volumique de HMDSO et de TEP (Figure 5-6 & Tableau 5-4). Nous confirmons ainsi la synthèse de co-dépôts.

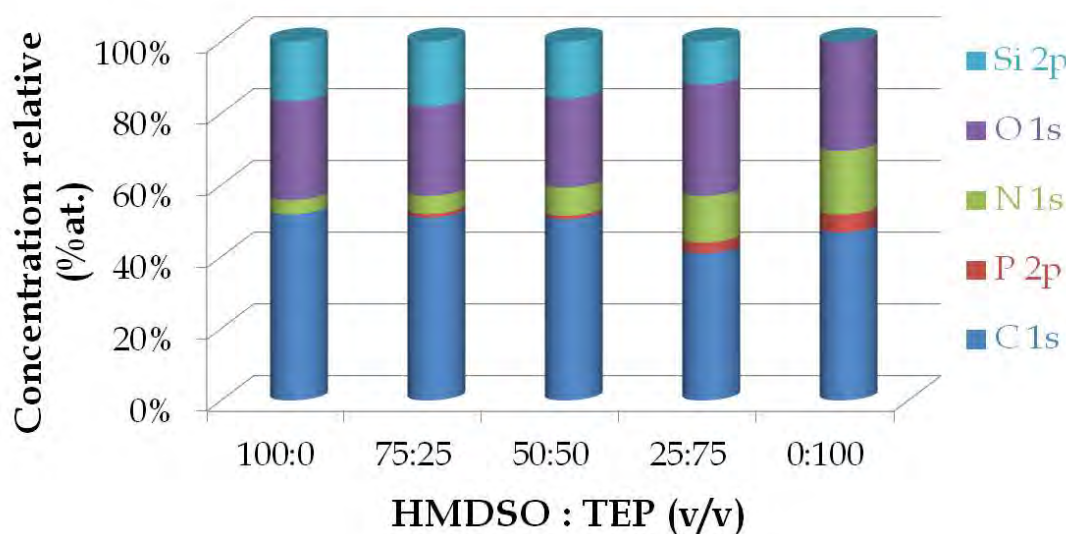


Figure 5-6. Concentrations élémentaires relatives de nos revêtements.

Tableau 5-4. Composition élémentaire relative et ratio P/Si des films minces réalisés.

HMDSO : TEP (v/v)	Si (%)	O (%)	C (%)	N (%)	P (%)	P/Si
100 : 0	17	28	52	4	0	0.000
75 : 25	18	25	51	5	1	0.056
50 : 50	16 (± 4)	25 (± 3)	51 (± 2)	8 (± 2)	1 (± 0.5)	0.063
25 : 75	12	31	41	13	3	0.083
0 : 100	0	30	47	18	5	N/A

Dans le cas d'une solution d'HMDSO pure (100%vol.), le film obtenu ne possède pas de phosphore. L'ajout de TEP dans la solution résulte en une augmentation du ratio P/Si dans les films et en une augmentation de la quantité d'azote. En ce qui concerne la concentration relative de phosphore, nous savons que le nouveau système d'injection induit une perte de concentration en phosphore par rapport à l'injection

par bulleur : ceci limite la quantité maximale de phosphore pouvant être obtenue dans un co-dépôt. En s'intéressant à la quantité d'azote dans les différentes couches minces, nous pouvons mettre en évidence que celle-ci augmente d'autant plus que la concentration en TEP est importante dans la solution. Ainsi, même si une faible concentration en azote est observable dans le cas où le dépôt est réalisé à partir d'une solution pure d'HMDSO, le taux d'incorporation d'azote semble être lié majoritairement à une réaction avec le TEP. Or, nous avons vu dans le Chapitre 3 que l'azote avait tendance à réagir avec le TEP en se liant favorablement aux carbones suite aux clivages des groupements éthoxy pour former des hydrocarbures azotés (amines, imines, amides et/ou oximes). L'azote serait donc lié principalement aux phosphates via les groupements éthoxy, bien que les liaisons Si-C sont plus faibles que les liaisons C-O (Tableau 5-5), ce qui signifierait que l'énergie moyenne des électrons serait d'au moins 3.8 eV.

Tableau 5-5. Énergie des liaisons présentes dans nos précurseurs¹⁹.

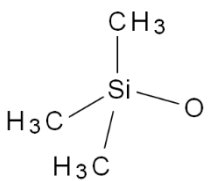
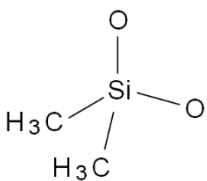
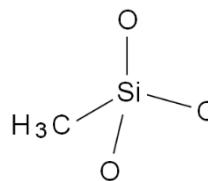
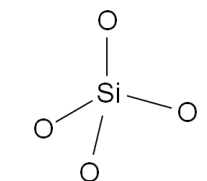
Liaisons	Énergie (eV)
C-H	4.3
C-O	3.8
C-C (σ)	3.6
P=O	8.6
P-O	6.2
Si-O	4.1
Si-C	3.1

Les quantités de phosphore présentes dans nos co-dépôts sont toutefois relativement faibles ($P \leq 3\%_{\text{at.}}$) comparativement au silicium ($12\%_{\text{at.}} \leq Si \leq 18\%_{\text{at.}}$), ce qui explique que nous ne pouvions pas observer de contributions évidentes du phosphate dans les spectres FT-IR. Les co-dépôts sont donc constitués en majorité d'une structure siliciée.

Afin de discriminer les différents environnements chimiques présents autour du silicium et de les quantifier, nous avons analysé nos films minces par XPS haute résolution. Une méthodologie inspirée des travaux d'Alexander et O'Hare^{17,18} et repris pour des dépôts AP-DBD¹³⁻¹⁵, basés sur la déconvolution des courbes XPS issues des électrons de cœur des éléments Si 2p, C 1s et O 1s, a été utilisé afin de

déterminer la chimie des composés siliciés présents dans nos films. Le photopic Si 2p du silicium peut être déconvolué par quatre composantes correspondant aux quatre principaux environnements différent du silicium présent dans les revêtements ppHMDSO : $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]$ ou M, qui correspond à une unité de terminaison ; $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ ou D, qui est une unité de répétition due à la propagation des chaînes ; $[(CH_3)_1SiO_{3/2}]$ ou T et $[SiO_{4/2}]$ ou Q, qui sont des unités dues aux phénomènes de réticulation des chaînes. La position des pics est résumée dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6. Énergies de liaison de Si 2p, C 1s et O 1s pour les quatre différents environnements du silicium.

		(M)	(D)	(T)	(Q)
					
		$SiO_{1/2}C_3$	$SiO_{2/2}C_2$	$SiO_{3/2}C$	$SiO_{4/2}$
Si 2p	E_l	101.5 eV	102.1 eV	102.8 eV	103.4 eV
C 1s	E_l	284.2 eV	284.5 eV	284.8 eV	N/A
O 1s	E_l	532.3 eV	532.4 eV	532.8 eV	532.9 eV

Les photopics Si 2p, C 1s et O 1s ont été déconvolués en posant des contraintes sur les déplacements en énergie de liaison entre les différentes composantes tout en gardant une largeur à mi-hauteur identique pour toutes les composantes d'un même spectre d'électrons de cœur. La Figure 5-7 présente la déconvolution XPS des courbes Si 2p, O 1s et C 1s pour une des conditions de dépôt étudiées (HMDSO:TEP - 100:0).

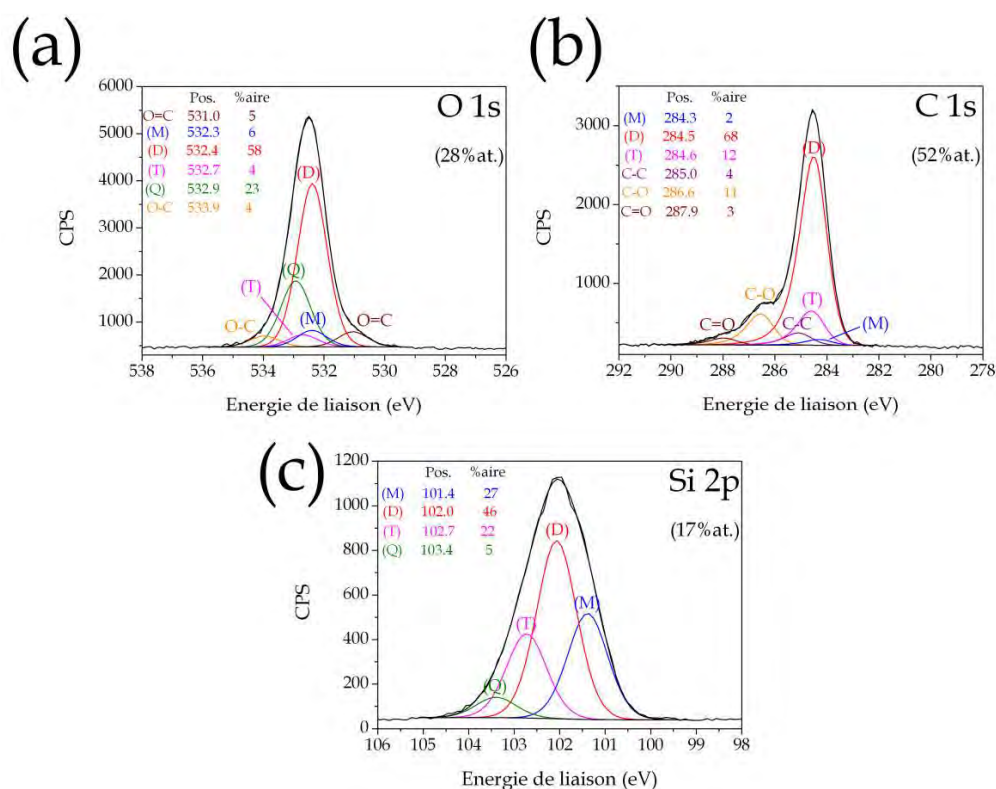


Figure 5-7. Déconvolution XPS des courbes de (a) O 1s, (b) C 1s et (c) Si 2p pour le film siloxane déposé avec un ratio volumique HMDSO:TEP (100:0).

Nous avons donc ici les spectres de référence correspondant aux ppHMDSO que nous pouvons déposer selon nos conditions expérimentales. Le spectre du silicium révèle un dépôt fortement organique puisque les concentrations en structure (M) et (D) sont importantes. La réticulation est par conséquent limitée. Le spectre du carbone (C 1s) indique quant à lui l'apparition de nouvelles contributions carbonées avec les groupements C-O et C=O et confirme la présence et la stoechiométrie des structures (M), (D) et (T). Le spectre de l'oxygène permet aussi de confirmer les observations faites.

La Figures 5-8 présentent les déconvolutions XPS des spectres des électrons de cœur du silicium (Si 2p) et la distribution de ses quatre différents environnements chimiques pour les co-dépôts. La Figure 5-9 compare la position de la nouvelle contribution du silazane (Z) qui apparaît, par rapport aux contributions classiquement trouvées.

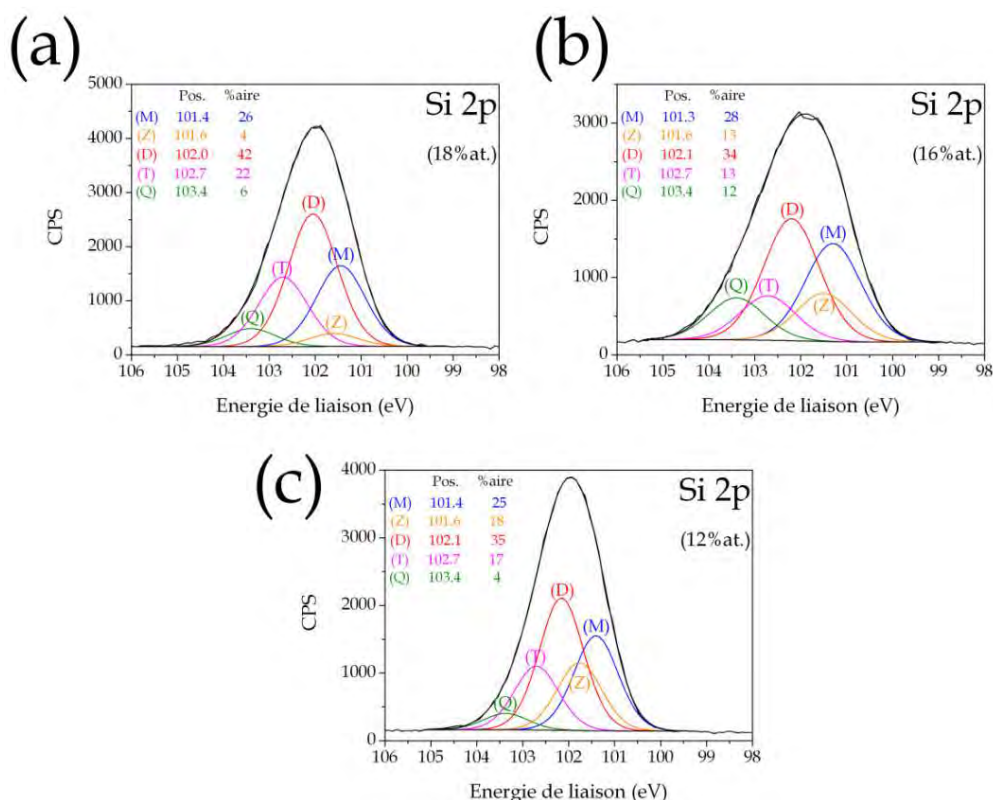


Figure 5-8. Déconvolution XPS du photopic Si 2p pour les co-dépôts synthétisés à partir d'une solution HMDSO:TEP au pourcentage volumique (v/v) (a) 75:25, (b) 50:50 et (c) 25:75.

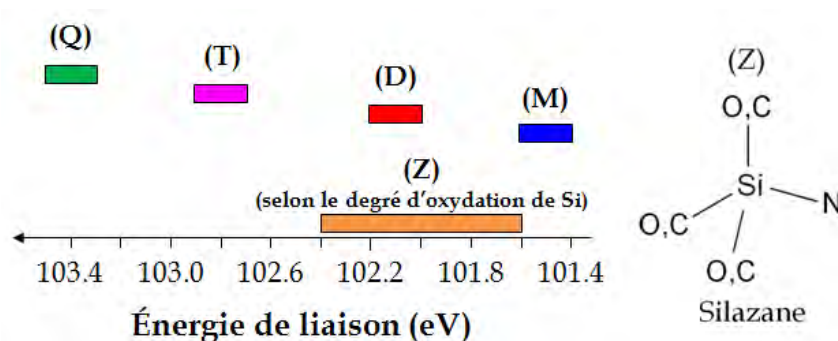


Figure 5-9. Résumé des énergies de liaison des contributions observées dans les spectres des électrons de cœur du silicium Si 2p pour les co-dépôts.

La distribution des composantes donne une indication directe sur le degré de réticulation des films. Nous avons déterminé la concentration des différentes unités siloxanes (Tableau 5-7) et nous nous apercevons que l'augmentation de la concentration volumique de TEP permet l'augmentation des groupements silazanes dans la matrice siliciée du revêtement. Ces groupements semblent être en compétition avec les unités plus oxydées Si 2p^T et Si 2p^Q exprimant le taux de réticulation plus élevé des couches minces.

Tableau 5-7. Concentration des différentes unités siloxanes dans les co-dépôts.

HMDSO:TEP (v/v)	Concentration relative (%)				
	(M)	(D)	(T)	(Q)	(Z)
75:25	26	42	22	6	4
50:50	28	34	13	12	13
25:75	25	35	17	4	18

Au terme de ces analyses, il reste toutefois difficile d'établir si nous avons réalisé un copolymère plasma, qui signifierait qu'une réaction aurait eu lieu entre HMDSO et TEP avec possible formation de chaînes Si-O-P, ou un co-dépôt qui décrit la formation d'un dépôt présentant deux phases distinctes (une phase siliciée et une autre phosphatée). Plusieurs remarques peuvent expliquer ceci. En effet, si l'analyse chimique de tels films minces est généralement réalisée par FT-IR et/ou XPS, la méthodologie est bien établie lorsque l'analyse concerne deux ou trois éléments discernables par XPS, *i.e.* SiO_x, SiC:H, SiOC:H et SiON:H. Cependant, la méthode devient plus complexe lorsque la couche mince analysée possède quatre éléments ou plus discernables par XPS. De ce fait, si nous avons pu établir un modèle de déconvolution cohérent en prenant en considération le silicium, l'oxygène, le carbone et l'azote, il devient très périlleux d'ajouter une cinquième contribution, surtout lorsque la présence de celle-ci n'a pas été indiquée par FT-IR au préalable, car en quantité trop faible. Si la possibilité d'ajouter une contribution Si-O-P dans le spectre du silicium 2p a été envisagée, la faible quantité d'information sur son énergie de liaison trouvé dans la littérature ainsi que la forte probabilité de recouvrement entre les différentes unités siloxanes ($E_l(\text{Si-O-P}) = 103.1 \text{ eV}^{20}$, $E_l(\text{Si}^{\text{T}} \text{ ou } \text{Q}) = 102.8 \text{ eV}$ ou 103.4 eV) nous a dissuadé d'effectuer cette démarche.

De plus, il est important de rappeler que dans le cas du silicium, la déconvolution n'est pas évidente car il existe en réalité deux contributions attribuées à Si 2p_{1/2} et Si 2p_{3/2} séparées de 0.6 eV. Or, notre méthodologie considère uniquement les contributions de Si 2p_{3/2} (car plus intense que Si 2p_{1/2}), ce qui fait que la deuxième structure du silicium (2p_{1/2}) n'est pas prise en compte bien qu'elle participe légèrement à l'aire des pics situés à +0.6 eV. Si cette approximation est tolérée et qu'elle n'affecte pas trop la quantification des spectres dans notre cas, l'ajout d'un trop grand nombre de contributions engendrerait, en toute rigueur, la prise en compte du couplage spin-orbite 2p_{1/2} pour toutes les contributions, car la différence

d'intensité entre les plus faibles contributions Si $2p_{3/2}$ et les pics Si $2p_{1/2}$ de contributions plus intenses serait faible, ce qui rendrait les contributions Si $2p_{1/2}$ finalement significatives.

Si nous ne pouvons donc conclure sur la présence de copolymère plasma, il nous est en revanche possible de déterminer sous quelle forme le phosphore est présent dans nos revêtements. Le spectre haute résolution du phosphore 2p (Figure 5-10) permet de définir le degré d'oxydation du phosphore.

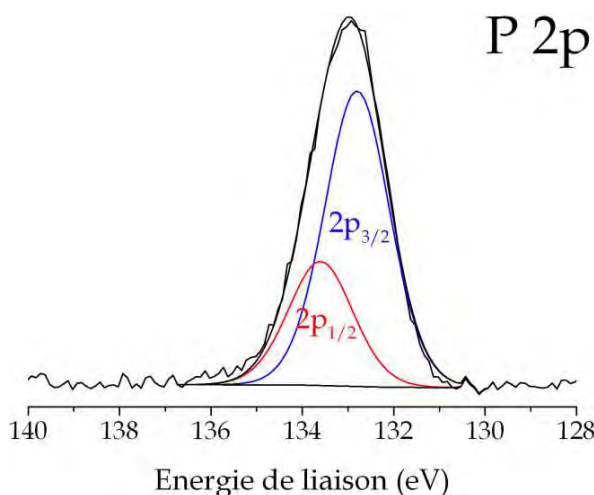


Figure 5-10. Spectre XPS haute résolution des électrons de cœur 2p du phosphore.

L'énergie de liaison du signal de P 2p est typique de phosphore sous forme d'oxydation +V (forme phosphate) et vraisemblablement sous la forme d'un polyphosphate (P 2p ~ 134 eV est typique de polyphosphates). Cette valeur est exactement identique à celle obtenue au Chapitre 3 dans le cas du film ppTEP élaboré en mode dynamique dans les conditions optimisées. La possibilité d'avoir formé des polyphosphates peut donc être fortement envisagée, ces derniers étant vraisemblablement intégrés dans une matrice de PDMS. Ce type de structure a déjà été proposé dans la littérature pour décrire la synthèse par CVD de films de verre au borophosphosilicate²¹. Le phosphate serait présent dans les couches soit chimiquement attaché au réseau silicié, soit intégré sous forme d'agrégats dans une matrice SiO_x . Dans ce dernier cas, la présence de pores est associée aux agglomérats, pores que nous n'observons pas dans notre cas par MEB.

1.2.3. Étude de la stabilité des co-dépôts dans un milieu saturé en vapeur d'eau

Cette étude reprend les mêmes principes de vieillissement que ceux exposés dans le Chapitre 3 et 4, à la différence que nous ne pourrions pas suivre la réaction d'hydrolyse, si hydrolyse il y a, par spectroscopie FT-IR puisque les spectres sont dominés par l'empreinte spectrale du PDMS. Nous avons simplement entrepris l'observation visuelle de l'évolution temporelle des co-dépôts, soit par microscopie optique (Figure 5-11), soit par microscopie électronique à balayage (Figure 5-12), dans une atmosphère où l'humidité relative est maintenue constante à 99%.

Nous observons qu'après une période de 40 jours de stockage dans une atmosphère saturée en humidité (Humidité Relative = 99% ; Température moyenne = 21.0°C ± 0.5), les dépôts ont très peu évolué.

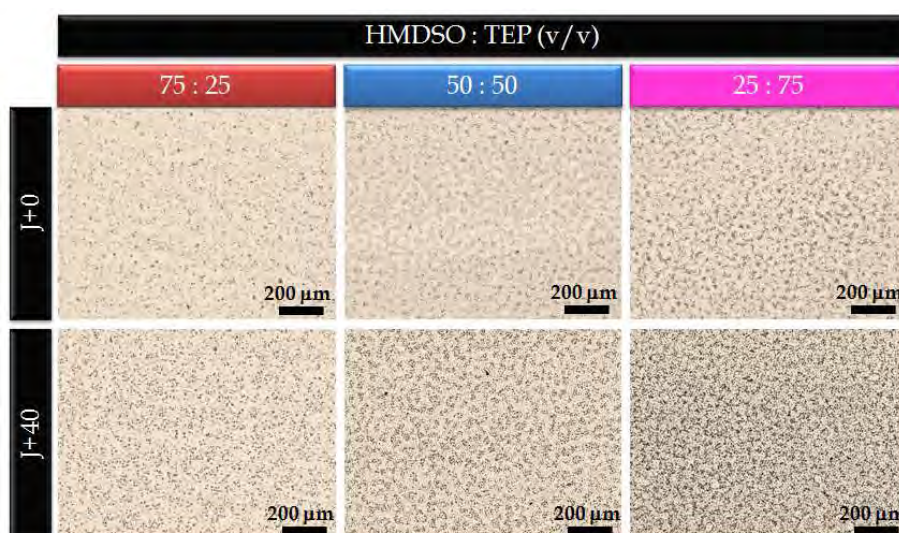


Figure 5-11. Images obtenues par microscope optique de nos co-dépôts avant vieillissement (J+0) et après 40 jours de stockage dans une atmosphère saturée en humidité (J+40).

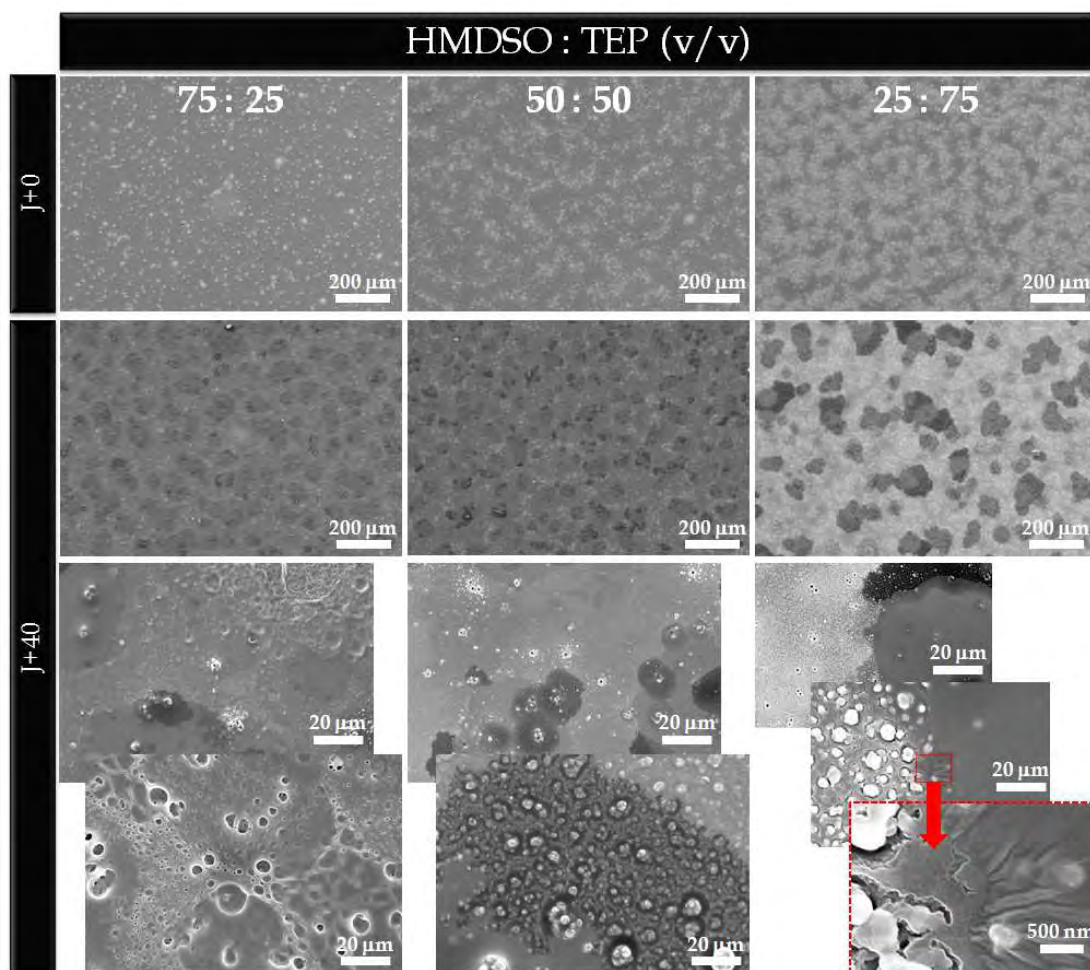


Figure 5-12. Clichés MEB des co-dépôts à différents grossissements à J+0 et après 40 jours de stockage dans une atmosphère saturée en humidité (J+40).

Par microscopie optique (Figure 5-11), nous observons une légère modification de la morphologie des films entre J+0 et J+40 d'autant plus évidente que la solution d'injection contient une forte quantité de TEP. Les clichés MEB (Figure 5-12) permettent de mieux nous représenter la topographie de surface. À J+0, nous observons clairement les différences de morphologie discutées précédemment avec la Figure 5-3 attribuées à la concentration de HMDSO dans la décharge. Après 40 jours, des différences apparaissent. Dans le cas d'un film réalisé à partir d'une solution HMDSO:TEP (75:25, v/v), nous notons que des cratères d'un diamètre compris entre 5 et 10 μm sont apparus à certains endroits de la couche. Le revêtement reste néanmoins d'une consistance « solide » et visuellement inchangé. Pour le revêtement élaboré avec une solution de HMDSO:TEP (50:50, v/v), nous pouvons observer un plus grand changement dans la rugosité de surface, qui n'affecte toutefois pas non plus la consistance « solide » du dépôt. Enfin, pour un

film réalisé avec une solution HMDSO:TEP (25:75, v/v), des changements plus importants sont notables et nous pouvons observer une transformation de la couche en zoomant sur certaines parties du dépôt. Si tous ces dépôts présentent une consistance macroscopique convenable, il est indéniable que la diminution de la concentration en HMDSO dans la solution diminue la résistance hydrolytique des dépôts. Notons par ailleurs qu'au vue des quantités en PDMS des co-dépôts, les revêtements possèdent vraisemblablement des propriétés plus ou moins hydrophobes, ce qui n'est pas sans conséquence sur cette étude.

1.3. Conclusions

L'ajout de HMDSO comme comonomère a été réalisé afin de permettre l'amélioration de la stabilité des films minces phosphorés. Différentes concentrations volumiques de HMDSO et de TEP ont été testées afin de trouver quelle proportion de HMDSO permettrait de stabiliser les revêtements à base de TEP.

Nous avons déterminé qu'un dépôt de type PDMS était systématiquement réalisé quel que soit le ratio volumique HMDSO:TEP. Il semblerait par ailleurs que le phosphore soit présent en tant que polyphosphates, conformément aux réactions explicitées dans le Chapitre 3, et vraisemblablement encapsulés et protégés dans une matrice de PDMS.

Enfin, nous avons pu démontrer une très nette amélioration de la stabilité hydrolytique des revêtements, ce qui atteste de la pérennité des co-dépôts synthétisés.

L'objectif de la section suivante est d'essayer d'augmenter la quantité de phosphore dans nos couches et/ou la vitesse de dépôt, tout en conservant une excellente stabilité afin de développer nos couches minces pour l'application anti-feu.

2. Optimisation des co-dépôts pour l'application anti-feu

La précédente partie vient de nous démontrer la possibilité de recouvrir un substrat par un revêtement contenant du phosphore et présentant une stabilité hydrolytique satisfaisante. Nous allons à présent nous centrer sur la problématique initiale de notre étude à savoir l'ignifugation de matériaux polymères. Pour ce faire, nous savons qu'il est important d'avoir une quantité suffisante de phosphore permettant l'amélioration du comportement au feu de nos substrats.

Cette section s'intéresse donc à optimiser la nature chimique de nos revêtements dans le but d'obtenir de bonnes propriétés anti-feu.

S'il est difficile de définir une structure chimique parfaite, la littérature nous permet toutefois de connaître des facteurs prépondérants permettant d'obtenir une performance au feu satisfaisante. D'une part, nous allons nous efforcer à augmenter la quantité de phosphore dans nos films car ce sont les composés phosphorés qui vont apporter la fonctionnalité retardatrice de flamme, donc leurs quantités impactent principalement la performance anti-feu²²⁻²⁴. D'autre part, étant donné que l'épaisseur du dépôt permet aussi de conditionner la quantité de phosphore présente dans les revêtements, il est intéressant d'accroître leurs vitesses de dépôt. Usuellement, les revêtements anti-feu peuvent atteindre plusieurs millimètres (*e.g.* peintures). Les premiers travaux concernant l'utilisation de dépôts plasma pour ignifuger les matériaux polymères montrent qu'il est nécessaire d'avoir des épaisseurs allant 10 μm à plus de 50 μm , pour avoir des effets anti-feu significatifs en utilisant HMDSO ou TMDSO comme précurseurs^{1,2,4,5,25}. Un des défis principaux de nos travaux est d'arriver à ignifuger des polymères par des films très minces pour ce domaine ($\leq 5 \mu\text{m}$) mais relativement conséquents pour les procédés plasma, et la vitesse de dépôt est donc un élément non négligeable à prendre en compte pour atteindre de telles épaisseurs.

Dans le Chapitre 3, nous avons vu qu'il était possible d'augmenter la quantité de phosphore et plus particulièrement celle de polyphosphate en ajoutant de l'oxygène dans la décharge. Cette démarche avait toutefois vite été abandonnée car les dépôts résultant présentaient des stabilités hydrolytiques extrêmement faibles. Par ailleurs, la littérature reporte plusieurs études sur l'influence d'agents oxydants sur la nature

chimique de dépôts ppHMDSO^{13,26-31}. Il est notamment montré que l'ajout d'oxygène dans une AP-DBD d'azote permet d'augmenter la réticulation des couches minces en passant d'un film PDMS à un dépôt SiO_x. Or, nous avons vu que notre méthode de co-dépôt permet de synthétiser des revêtements dans lesquels sont présents des polyphosphates, sans doute protégés par une matrice PDMS. Ainsi, l'ajout d'oxygène dans la décharge pourrait d'une part permettre de favoriser la formation de polyphosphates et d'en augmenter le pourcentage relatif dans nos revêtements (diminution de l'empreinte carbonée) et d'autre part participer à la formation d'une matrice plus inorganique qui pourrait dispenser de meilleures propriétés barrières thermiques. L'influence de la concentration en oxygène injectée dans la décharge a donc été étudiée en fonction des différentes solutions préparées sur la morphologie et la composition des films. Différentes concentrations en oxygène ont été utilisées (*i.e.* 0%, 1%, 5%, 20% et 50%).

L'observation macroscopique de nos dépôts nous permet de nous assurer de la qualité et de la consistance des dépôts, qui sont bien évidemment les critères de base à atteindre lors de l'élaboration de films minces.

2.1. Compositions des films minces et vitesses de dépôt

L'observation globale de la Figure 5-13a,b,c permet de mettre en évidence plusieurs évolutions relatives à la composition des films minces.

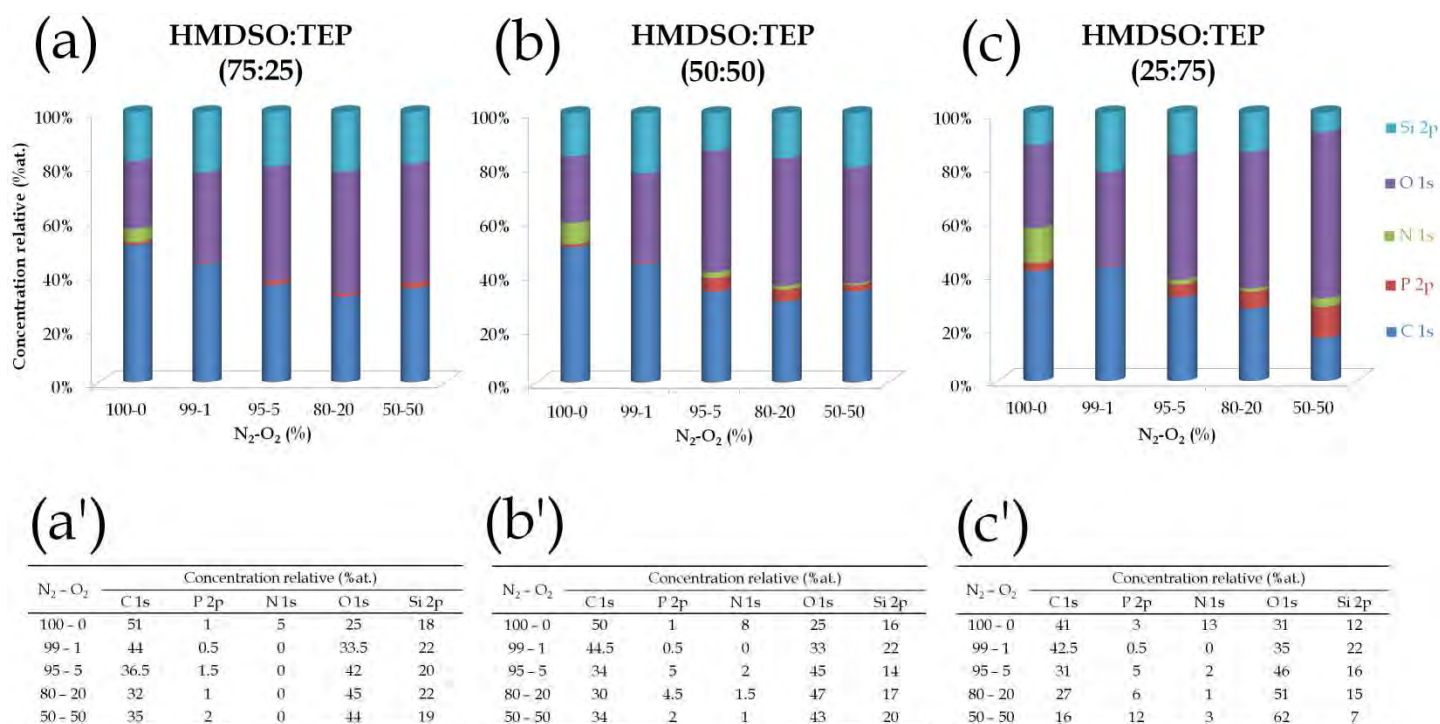


Figure 5-13. Concentrations atomiques relatives correspondantes aux couches minces pour différentes concentrations en oxygène élaborées à partir d'une solution HMDSO:TEP de concentration volumique (a) 75:25, (b) 50:50 et (c) 25:75. Leur tableau respectif (a'), (b') et (c') est ajouté pour connaître les valeurs associées aux diagrammes.

D'abord, nous remarquons que le pourcentage atomique de carbone décroît systématiquement avec l'augmentation de la concentration en oxygène injectée dans la décharge, qu'importe la solution initiale utilisée. En parallèle, la concentration relative en oxygène présente dans nos revêtements s'accroît tandis que le pourcentage atomique d'azote diminue fortement dès les premiers pourcentages d'oxygène ajoutés dans la décharge. L'ajout d'O₂ dans une DBD d'azote permet donc de diminuer la contribution organique, azotée ou non, et d'augmenter significativement la quantité relative d'oxygène, effets déjà observés dans la littérature¹³. L'absence presque totale d'azote après ajout d'oxygène est attribuée notamment à la formation d'espèces gazeuses CO_x au lieu des espèces CN³², classiquement observées dans les DBDs d'azote sans oxygène et en présence de précurseurs organiques.

Nous savons qu'afin d'obtenir des revêtements anti-feu performants il est important d'avoir une quantité en phosphore et une épaisseur de dépôt les plus élevées possibles. Nous avons donc suivi d'une part l'évolution de la quantité relative du phosphore présente dans nos films en fonction de la quantité de silicium (Figure 5-

14a) afin de contrôler si nous parvenions à favoriser la croissance de polyphosphates dans notre matrice siliciée, et d'autre part la vitesse de dépôt des films réalisés afin d'optimiser le temps de traitement (Figure 5-14b).

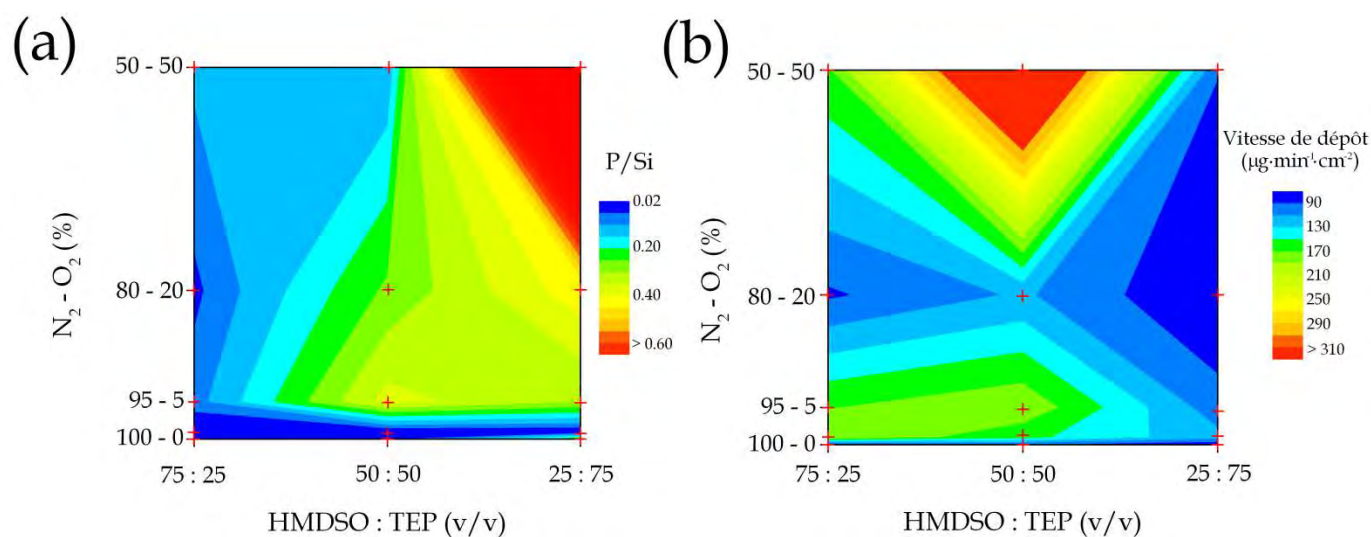


Figure 5-14. Surfaces de réponse représentant (a) le ratio P/Si et (b) la vitesse de dépôt, en fonction de la concentration volumique HMDSO : TEP et de la concentration en oxygène ajoutée dans le gaz plasmagène d'azote. Les croix rouges représentent les points expérimentaux.

La Figure 5-14a représente l'intensité du ratio P/Si en fonction de la nature de la solution HMDSO:TEP utilisée et de la concentration en oxygène injectée dans la décharge. Nous distinguons clairement un gradient chimique du ratio P/Si qui commence à des valeurs faibles (bleu foncé) en bas à gauche (HMDSO:TEP \equiv 75:25, v/v ; N₂-O₂ \equiv 100-0) et atteint des valeurs élevées (rouge vif) en haut à droite (HMDSO:TEP \equiv 25:75, v/v ; N₂-O₂ \equiv 50-50). Nous nous apercevons qu'il est possible d'augmenter considérablement la quantité relative de phosphore par rapport à celle de silicium en jouant d'une part sur la solution injectée, et d'autre part sur la concentration d'oxygène comme additif gazeux.

La Figure 5-14b décrit l'évolution de la vitesse de dépôt des films toujours en fonction de la solution d'injection utilisée et de la concentration en oxygène ajoutée dans la décharge (les courbes associées à cette figure sont reportées dans l'Annexe B). Deux zones correspondantes aux vitesses de dépôt les plus élevées se distinguent particulièrement. La première zone, située en bas à gauche et représentée en vert-jaune, correspond aux revêtements obtenus à partir des solutions composées d'HMDSO : 50 %vol. \leq HMDSO \leq 75 %vol., et de TEP : 25 %vol. \leq TEP \leq 50 %vol., pour des concentrations en oxygène faibles : 0% \leq [O₂] \leq 5%. La seconde zone, située

en haut au milieu et représentée en rouge, correspond aux couches réalisées à partir d'une solution HMDSO:TEP \equiv 50:50 (v/v), pour une concentration en oxygène de 50%. Cette zone est intéressante puisqu'elle est associée à une vitesse de dépôt réellement élevée. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que les couches réalisées à partir de la solution d'injection HMDSO:TEP \equiv 50:50 (v/v) permet, pour la plupart des concentrations en oxygène utilisées, d'améliorer la vitesse de dépôt des revêtements. Si cette solution est intéressante, nous n'avons pas eu le temps d'étudier plus profondément le(s) mécanisme(s) de croissance permettant d'en expliquer la (ou les) raison(s).

Au terme de cette étude, nous avons décidé de sélectionner deux types de dépôts différents qui pourraient convenir le mieux aux tests anti-feu. Si les revêtements issus des solutions HMDSO:TEP (50:50, v/v) présentent un intérêt certain, nous avons préféré opter pour des dépôts élaborés à partir d'une solution HMDSO:TEP (75:25, v/v) afin de privilégier un maximum la stabilité pour ces premiers tests. Nous avons donc sélectionné cette solution et nous avons synthétisé les revêtements en utilisant les conditions opératoires faisant intervenir 5% (co-dépôt_{5%}) et 50% (co-dépôt_{50%}) d'oxygène dans le gaz plasmagène, ces conditions permettant d'obtenir un ratio P/Si et une vitesse de dépôt optimaux à partir de cette solution (Figure 5-14).

2.2. Structure chimique des revêtements sélectionnés et stabilité hydrolytique

Le co-dépôt_{5%} et le co-dépôt_{50%} ont été sélectionnés pour leur vitesse de dépôt ainsi que pour leur quantité relative de phosphore. Avant d'effectuer les essais anti-feu à partir de ces films, nous avons voulu déterminer l'influence de l'ajout d'oxygène sur la chimie des revêtements, et plus particulièrement sur la structure de la matrice ppHMDSO.

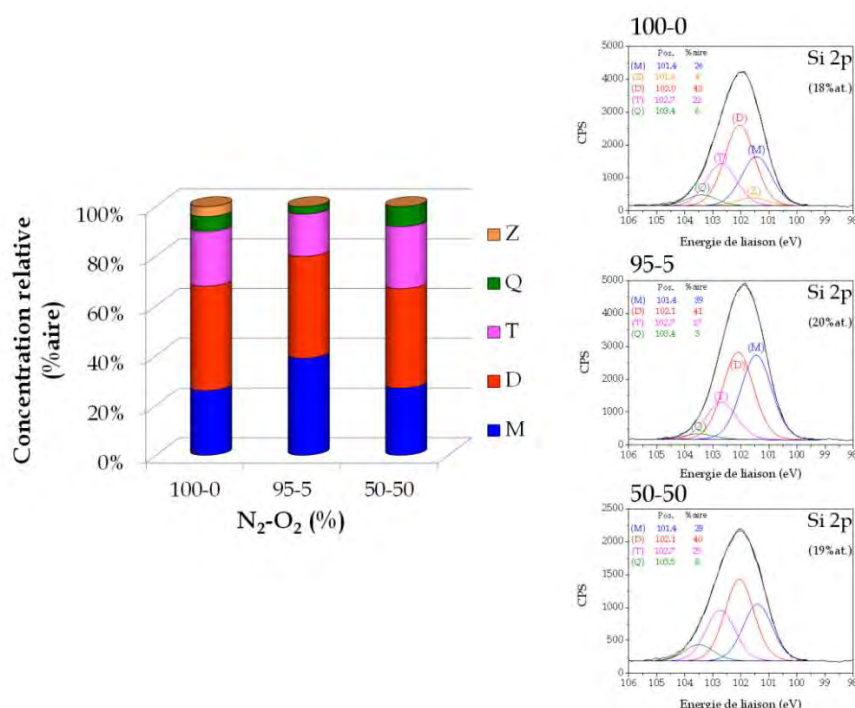


Figure 5-15. Concentrations relatives des contributions du Si 2p pour les dépôts réalisés à partir de la solution HMDSO:TEP (75:25) et pour différentes concentrations d'oxygène injectées dans la décharge. Les différentes déconvolutions sont présentées à droite et les valeurs numériques sont indiquées.

Si nous savons que l'ajout d'oxygène favorise la formation de polyphosphates dans une matrice ppHMDSO, il est intéressant de savoir quels types de structures sont formés pour constituer la matrice des dépôts. La Figure 5-15 présente les différentes contributions observées pour le photopic du Si 2p. Nous remarquons que pour une concentration de 5% d'oxygène dans la décharge, nous sommes majoritairement en présence d'une matrice de type PDMS. Néanmoins, des signes de réticulations peuvent être observés puisque nous notons la présence de 17% de Si 2p^T. Par ailleurs, lorsque 50% d'oxygène est ajoutée dans la décharge d'azote, la tendance est à la diminution de la contribution Si 2p^M (28%) en faveur de Si 2p^T (25%) et de Si 2p^Q (8%). Ces évolutions nous indiquent le changement de la nature chimique de la matrice qui réticule de plus en plus et perd de son caractère organique.

Si l'ajout d'oxygène dans la décharge permet de bénéficier de vitesses de dépôt plus élevées pour des concentrations relatives en polyphosphates dans la matrice siliciée plus importante, il est également intéressant de noter que la matrice elle-même subit des changements de sa structure puisqu'elle aura tendance à perdre de son caractère organique et à augmenter son taux de réticulation, phénomènes connus dans le cas où HMDSO est injecté seul.

Finalement, nous avons procédé à un dernier test permettant d'évaluer la stabilité des revêtements sélectionnés. Pour ce faire, nous avons immergé le co-dépôt_{5%} dans différents milieux et observé si des changements étaient observés visuellement (microscopie optique, Figure 5-16a) ou chimiquement (analyse FT-IR, Figure 5-16b).

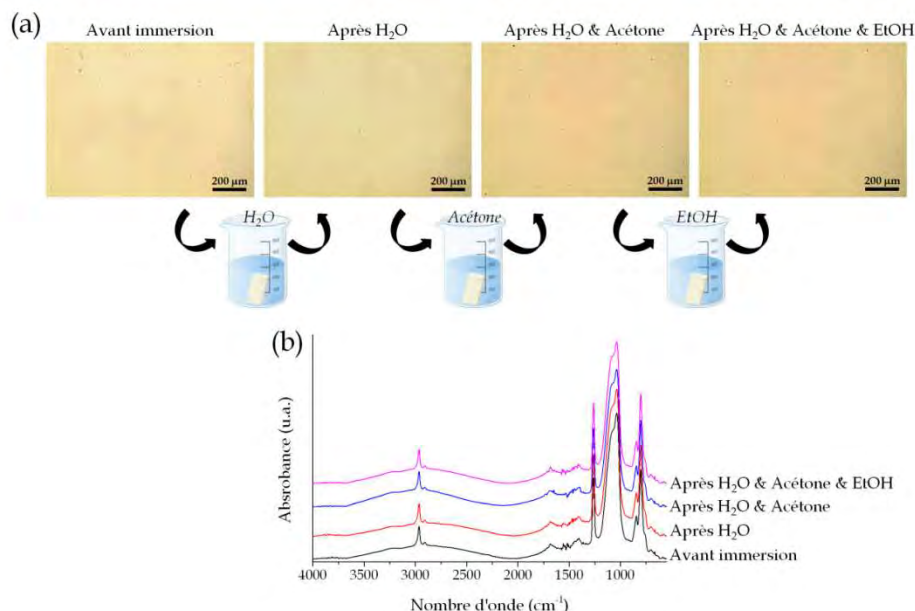


Figure 5-16. (a) Photographies de microscopie optique prises du co-dépôt_{5%} avant immersion et après les différents stades d'immersion dans les solvants. (b) Spectres FT-IR (transmission) associés aux images obtenues par microscopie optique.

Ce test permet de mettre en évidence la grande stabilité chimique du co-dépôt_{5%} puisqu'aucune modification n'est à noter que cela soit visuel (microscopie optique) ou chimique (FT-IR). Nous allons ainsi pouvoir passer à la dernière étape de nos travaux, à savoir l'étude des performances au feu des revêtements plasma phosphorés.

3. Comportement au feu de substrats polymères revêtus par les co-dépôts plasma

Cette dernière partie s'intéresse à l'étude des performances au feu des revêtements plasma sélectionnés.

3.1. Principe de l'ignifugation des polymères

L'apparition et la propagation d'un incendie sont conditionnées par la présence simultanée d'une source de chaleur, d'un comburant (agent oxydant, comme l'oxygène présent dans l'air) et d'un combustible, communément schématisés par le triangle du feu (Figure 5-17).

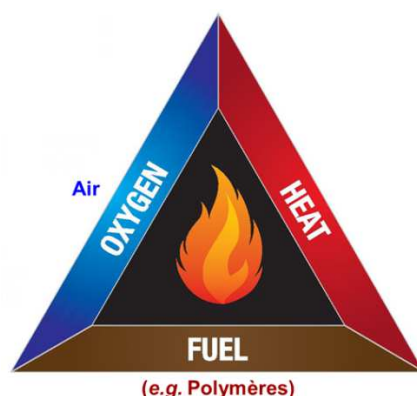


Figure 5-17. Triangle du feu.

Les polymères peuvent servir de combustible, le comburant est l'oxygène de l'air. L'objectif des systèmes retardateurs de flamme est de perturber ce triangle du feu soit en supprimant ou diminuant un de ses éléments, soit en isolant les éléments les uns des autres.

Lors d'un incendie, plusieurs étapes s'enchaînent (Figure 5-18). La première est le départ de l'incendie, les flammes sont alors localisées et la température globale reste relativement basse. S'en suit la propagation du feu (emballement des réactions de combustion) qui mène à un embrasement généralisé, c'est le « flashover ». Ce dernier est généralement atteint très rapidement (moins de 10 minutes), engendrant des températures pouvant atteindre plus de 1000°C au cœur de l'incendie. Ce stade marque l'étape critique lors de laquelle les personnes ne peuvent plus être sauvées.

Par la suite, les objets inflammables se consomment jusqu'à temps qu'il n'y ait plus de combustible, ce qui marque l'arrêt de l'incendie.

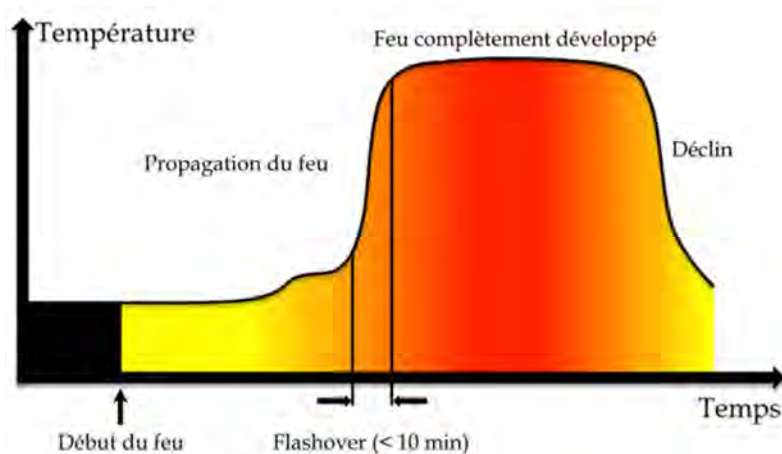


Figure 5-18. Les principales étapes du développement d'un feu.

L'ignifugation des matières plastiques a pour but de limiter au maximum la propagation d'un feu en repoussant au maximum le temps d'apparition du « flashover » et en limitant aussi sa température.

La combustion des polymères est un processus complexe mettant en jeu des réactions radicalaires. Les espèces les plus actives dans les étapes de propagation sont les radicaux H^\bullet et HO^\bullet (Figure 5-19).

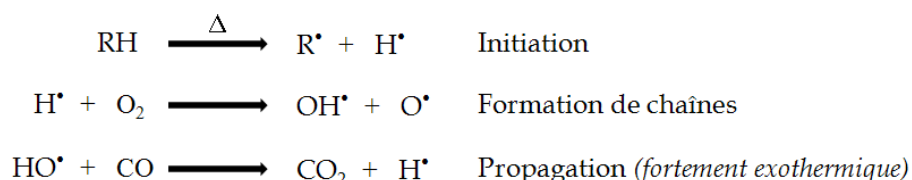


Figure 5-19. Processus simplifié des réactions de combustion.

Le but est donc de diminuer la concentration de ces radicaux ou d'en limiter la propagation (en favorisant les réactions de terminaison).

Dans le cas des retardateurs de flamme phosphorés, deux modes d'action peuvent intervenir, l'action chimique et l'action physique.

Les réactions chimiques interfèrent avec les processus de combustion en phase gazeuse et condensée. En phase gazeuse, les retardateurs de flamme phosphorés inhibent les réactions radicalaires responsables de la propagation de la flamme et sont ainsi à l'origine du ralentissement de la réaction de combustion et de la diminution de la chaleur libérée. La Figure 5-20a illustre la réaction des radicaux

actifs H^\bullet et HO^\bullet qui se font piéger par les radicaux phosphorés PO^\bullet , générés par la décomposition du film retardateur de flamme et interrompant les mécanismes de combustion du polymère.

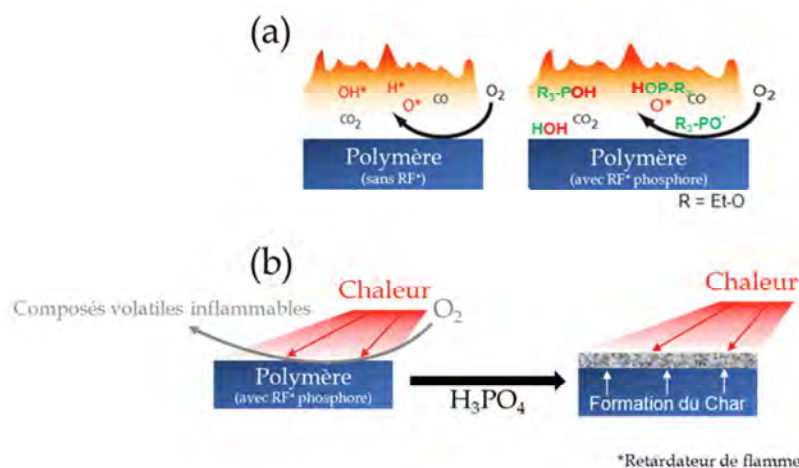


Figure 5-20. Modes d'action des retardateurs de flamme phosphorés agissant en phase gazeuse (a) et en phase condensée (b).

En phase condensée, les retardateurs de flamme favorisent la formation d'une couche carbonée (le char) isolant le matériau de la flamme et de l'oxygène et freinant l'émission des gaz inflammables issus de la dégradation du polymère (Figure 5-20b). Nous parlons dans ce cas d'effet barrière. La formation de cette couche barrière a lieu par des réactions de cyclisation entre l'acide (poly)phosphorique et le polymère (substrat). En effet, sous l'effet de la chaleur, le revêtement se décompose et libère de l'acide (poly)phosphorique qui, en catalysant la dégradation du substrat polymère, favorise la production de carbone (réactions de cyclisation), développant ainsi une couche protectrice à la surface du matériau brûlé. La formation de cette couche protectrice limitant les échanges thermiques et de matières correspond au mode d'action physique.

Les retardateurs de flamme phosphorés peuvent donc agir grâce à ces deux modes d'actions chimiques et physiques, leur combinaison pouvant entraîner des effets de synergie.

Afin d'évaluer les propriétés ignifuges des matériaux, plusieurs tests complémentaires seront utilisés (cf. Chapitre 2). Le test au cône calorimètre permet de déterminer le débit calorifique (HRR, *Heat Release Rate* ou vitesse de libération de la chaleur) par unité de surface au cours de la combustion du matériau. La valeur maximale atteinte (pic de HRR ou pHRR) est considérée comme un paramètre

représentatif de l'intensité maximale d'un incendie causé par le matériau étudié (symbolisé par le « flash over »).

Le test UL-94 (vertical) permet de classer les matériaux suivant leur autoextinguibilité (capacité du polymère à s'éteindre après une inflammation) et leur fusibilité (capacité du polymère à goutter lors de son inflammation).

3.2. Ignifugation du polycarbonate (PC)

Le polycarbonate (de son vrai nom polycarbonate de bisphénol A) est un thermoplastique dur et transparent, commercialisé sous les noms de Makrolon® (Bayer) ou Lexan™ (Sabic). La formule chimique de son motif de répétition est la suivante :

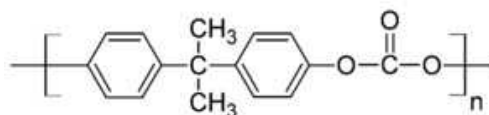


Figure 5-21. Structure chimique du motif monomérique du PC.

Le PC est un polymère transparent amorphe possédant une température de transition vitreuse d'environ 150°C. Il est employé pour fabriquer les lunettes de soleil, les skis, les casques de moto, les biberons, les CDs, certaines vitres plastiques, les résines dentaires et les revêtements intérieurs de certaines boîtes de conserve. Il possède un comportement au feu relativement bon pour un polymère qui s'explique essentiellement par sa capacité intrinsèque à charbonner³³, c'est-à-dire à former un char.

La stratégie d'ignifugation que nous allons mettre en place repose sur le dépôt des revêtements précédemment nommés « co-dépôt_{5%} » et « co-dépôt_{50%} », dont les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 5-8. Afin de mieux discriminer le rôle de la matrice ppHMDSO dans les effets de ces co-dépôts, nous avons également effectué les dépôts dans les mêmes conditions opératoires que pour le co-dépôt_{5%} et le co-dépôt_{50%} mais en injectant uniquement HMDSO.

Tableau 5-8. Conditions opératoires utilisées pour l'élaboration du co-dépôt_{5%}, du co-dépôt_{50%}, de ppHMDSO_{5%} et de ppHMDSO_{50%}. Le temps de traitement effectif permet de viser une épaisseur de dépôt d'environ 5 µm.

	HMDSO:TEP (v/v)	Gaz plasmagène		Additif gazeux		Flux de gaz total (slm)	Débit liquide (g·h ⁻¹)	Densité de puissance (W·cm ⁻²)	Fréquence (kHz)	Temps de traitement effectif (s)
		Type	Débit	Type	Débit					
Co-dépôt _{5%}	75:25		4.55		0.25					296
ppHMDSO _{5%}	100:0	N ₂	4.55	O ₂	0.25	5	1 (200 sccm) ^[a]	1.0 (± 0.1)	10 (± 0.5)	311
Co-dépôt _{50%}	75:25		2.30		2.30					252
ppHMDSO _{50%}	100:0		2.30		2.30					444

[a] cf. Chapitre 2, le système d'injection nécessite l'introduction de 200 sccm de flux de gaz dans la chambre de vaporisation.

3.2.1. Morphologie et chimie

La condition *sine qua non* à tous revêtements retardateurs de flamme est l'homogénéité du dépôt. Il est primordial que le dépôt ne présente pas de défauts afin de protéger au mieux le substrat du flux externe de chaleur. La Figure 5-22 présente la morphologie du substrat PC et des dépôts (ppHMDSO_{5%}, ppHMDSO_{50%}, co-dépôt_{5%} et co-dépôt_{50%}) réalisés sur ce dernier.

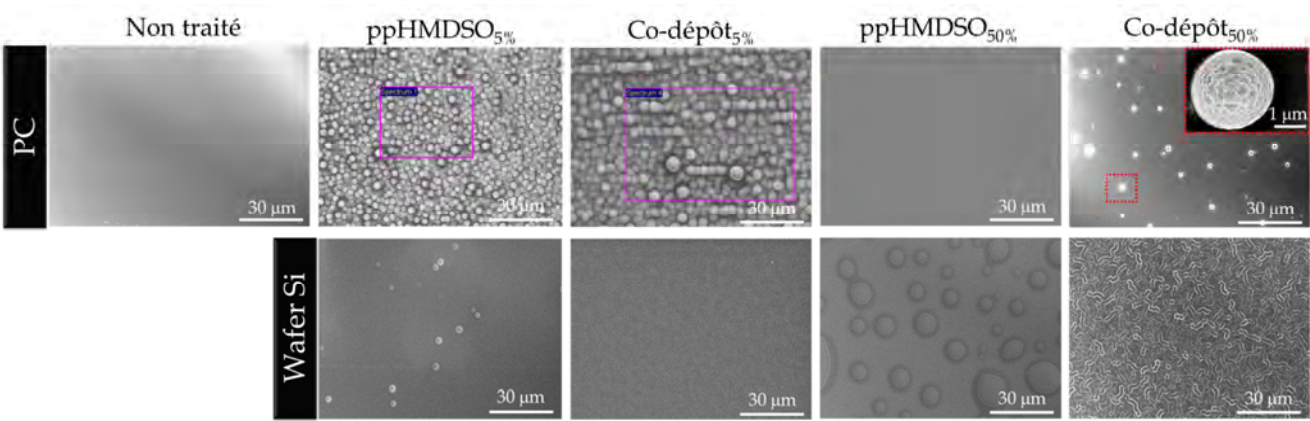


Figure 5-22. Clichés MEB du PC non traité et revêtu par : ppHMDSO_{5%}, co-dépôt_{5%}, ppHMDSO_{50%} et co-dépôt_{50%}. Les dépôts réalisés dans les mêmes conditions mais sur wafer de silicium sont aussi présentés.

Nous observons différentes morphologies selon les conditions de dépôt et le substrat utilisés. Si la morphologie est différente entre le substrat de PC nu et ceux qui sont revêtus d'un dépôt, les films élaborés en ajoutant de l'oxygène dans la décharge ne présentent pas de défauts apparents puisqu'aucune fissure n'est visible. Toutefois, la

nature du substrat a un impact évident sur la morphologie des dépôts. Ces différences peuvent provenir des rugosités des surfaces qui ne sont pas les mêmes, mais également de la décharge qui peut évoluer en fonction de la nature du substrat. L'allure des décharges correspondantes à chacun de ces dépôts est présentée Figure 5-23. Nous pouvons remarquer que dans tous les cas la décharge reste très filamentaire, même sur le polycarbonate qui est plus isolant que le wafer de silicium, et ce vraisemblablement du fait de la concentration importante de précurseur injectée dans la DBD³⁵⁻³⁷.

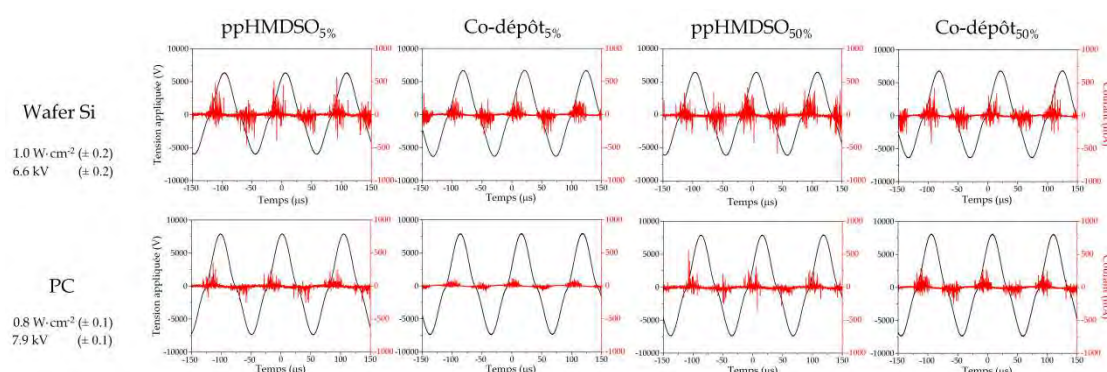


Figure 5-23. Influence du substrat sur le régime de la décharge selon les différents revêtements utilisés pour les tests de performance au feu.

Toutefois, l'intensité des filaments est systématiquement réduite lorsque nous passons d'un wafer de Si à un substrat de PC. Ces différences de comportement de la décharge associées à l'évolution de la rugosité de surface peuvent expliquer les différences de morphologies observées précédemment.

Afin de s'assurer qu'aucune modification majeure n'a eu lieu dans la composition chimique de nos films, nous les avons caractérisés. Nous observons, comme pour l'étude menée sur wafer de silicium, une grande similarité entre les dépôts ppHMDSO et les co-dépôts (Figure 5-24a & b), attribuable à la contribution du PDMS, large composante du revêtement.

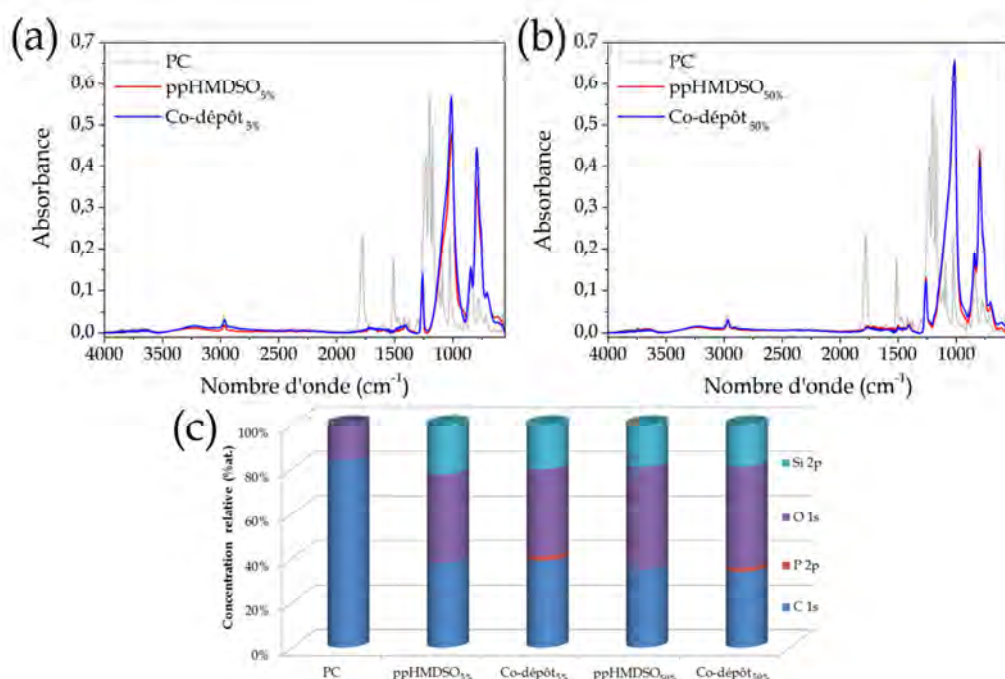


Figure 5-24. Spectres FT-IR (ATR) du substrat (PC), du substrat revêtu par ppHMDSO_{5%} et par le co-dépôt_{5%} (a), du substrat revêtu par ppHMDSO_{50%} et par le co-dépôt_{50%} (b). (c) Concentrations atomiques relatives des différents éléments présents dans le substrat, le revêtement ppHMDSO_{5%}, le co-dépôt_{5%}, le film ppHMDSO_{50%} et le co-dépôt_{50%}.

Tableau 5-9. Concentration relative correspondant à la Figure 5-24c. Les écarts-type ont été obtenu en mesurant les échantillons par EDX à différents endroits des films.

	Si (%)	O (%)	P (%)	C (%)
PC	0	16	0	84
ppHMDSO _{5%}	22 (± 1)	40 (± 0.5)	0	38 (± 1)
Co-dépôt _{5%}	20 (± 1)	39 (± 1)	2 (± 0.5)	39 (± 2)
ppHMDSO _{50%}	19 (± 1)	46 (± 1)	0	35 (± 1)
Co-dépôt _{50%}	19 (± 1)	45 (± 1)	2 (± 0.0)	34 (± 1)

Les compositions des co-dépôts analysés sur polycarbonate (Tableau 5-9) sont en parfaites adéquations avec les résultats obtenus précédemment sur wafer de silicium (Figure 5-13a') ce qui prouve d'une part, que notre procédé est robuste et reproductible et d'autre part, que le changement de la nature du substrat ne modifie pas la composition chimique des revêtements. Ce film est donc composé vraisemblablement d'une matrice de type PDMS (Figure 5-25a) dans laquelle est intégrés aléatoirement des amas de polyphosphates (Figure 5-25c).

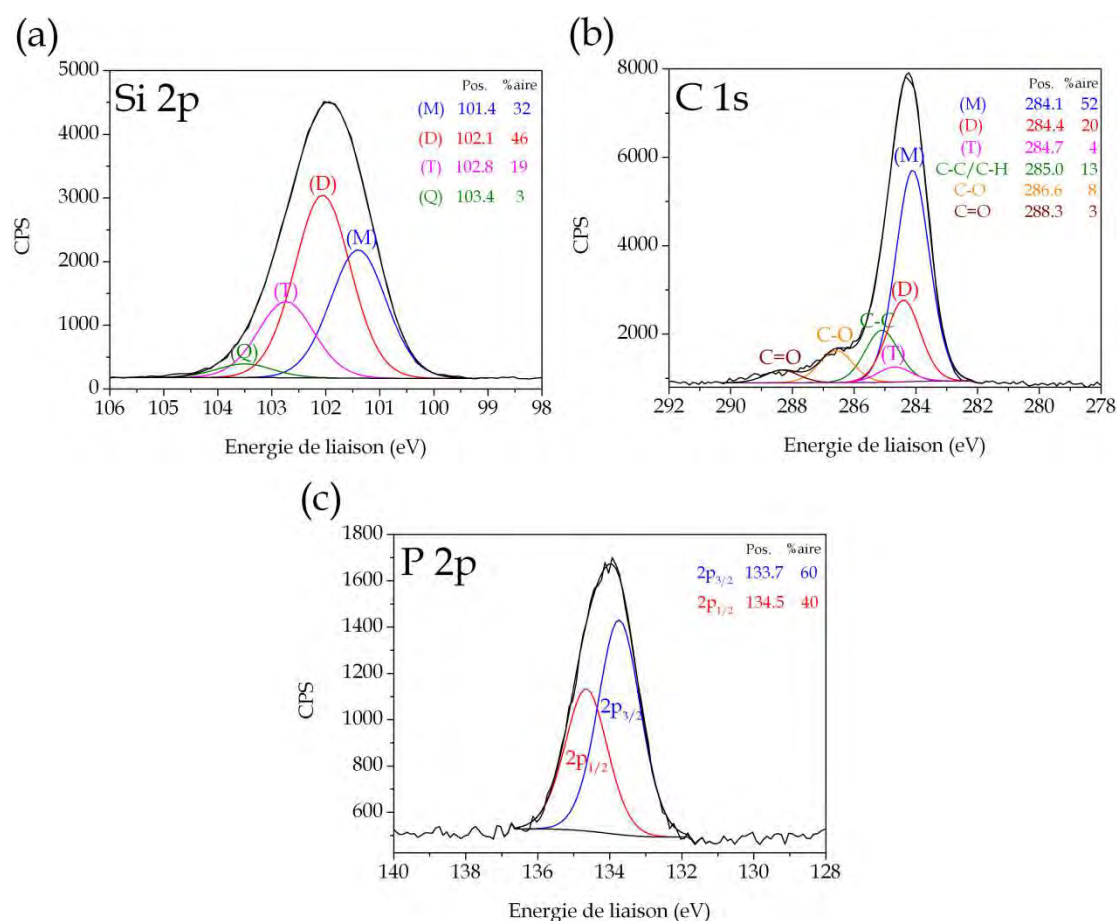


Figure 5-25. Déconvolution des courbes XPS des éléments (a) Si 2p, (b) C 1s et (c) P 2p du co-dépôt_{5%}.

Après avoir confirmé que nos revêtements ne présentaient pas de défauts ou fissures, et que les différences de procédé (nature du substrat, épaisseur des revêtements) n'interagissaient pas sur la composition et structure chimique de nos couches, nous allons pouvoir tester l'influence et l'intérêt de nos films minces sur le comportement au feu du polycarbonate.

3.2.2. Étude au cône calorimètre

Nous avons étudié l'influence des co-dépôts sur le comportement au feu du PC dans des conditions simulant un incendie largement déclarée (flux incident de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$), conditions de pré-flashover. La diminution du débit calorifique maximal correspond au pourcentage de diminution du pic de débit calorifique (pHRR, *peak of Heat Release Rate*) du substrat revêtu, par rapport au substrat non revêtu. Ce pic représente la quantité de chaleur maximale dégagée par un matériau, par unité de surface, lorsque

ce dernier est exposé à un flux de chaleur constant. Ce paramètre permet de définir la capacité qu'un matériau a de propager le feu.

La Figure 5-26 présente le débit calorifique (HRR, *Heat Release Rate*) en fonction du temps pour le substrat polymère brut, le PC revêtu par les films ppHMDSO_{5%} et ppHMDSO_{50%}, et le PC recouvert des co-dépôts correspondants.

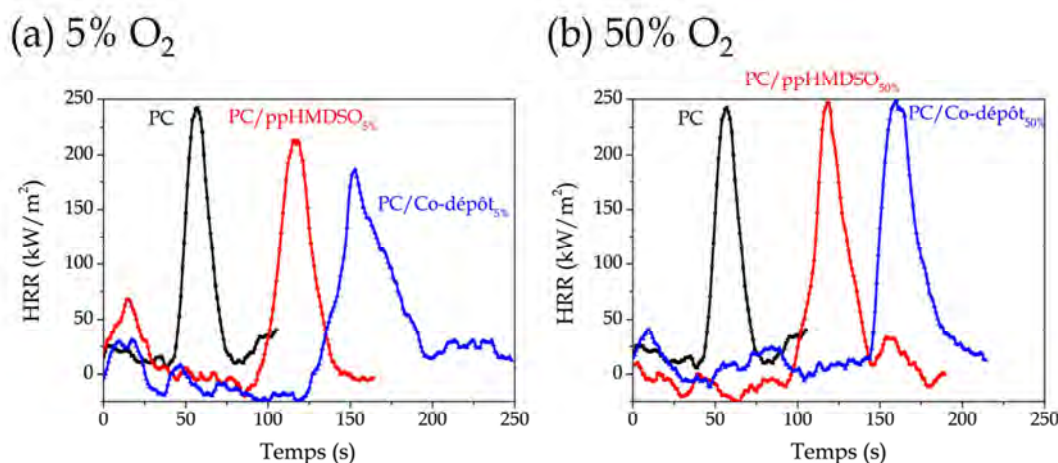


Figure 5-26. Débits calorifique (HRR) de différents matériaux en fonction du temps d'exposition à un flux de chaleur incident de 50 kW·m⁻². (a) Polycarbonate (PC, noir), PC revêtu ppHMDSO_{5%} (PC/ppHMDSO_{5%} rouge) et PC revêtu par le co-dépôt_{5%} (PC/co-dépôt_{5%} bleu). (b) Polycarbonate (PC, noir), PC revêtu ppHMDSO_{50%} (PC/ppHMDSO_{50%} rouge) et PC revêtu par le co-dépôt_{50%} (PC/co-dépôt_{50%} bleu).

En comparant les résultats obtenus pour les différents revêtements, nous observons que seul le co-dépôt_{5%} permet d'améliorer les performances au feu de manière significative. Examinons les résultats obtenus pour les revêtements élaborés dans les conditions où nous ajoutons 5% d'O₂ dans la décharge (Figure 5-26a). Nous pouvons remarquer que le film ppHMDSO_{5%} permet d'augmenter le temps d'ignition du polycarbonate de 57% et de diminuer le pHRR de 13%. Si la diminution du débit calorifique n'est pas significatif car compris dans l'écart-type de la sensibilité du cône calorimètre, l'augmentation du temps d'ignition est quant à elle un résultat intéressant, indiquant que la couche ppHMDSO_{5%} joue le rôle de couche barrière qui retarde le temps d'ignition de la flamme. Dans le cas du co-dépôt_{5%}, le résultat est encore plus intéressant puisque nous avons réussi à combiner à la fois une augmentation du temps d'ignition de 180% ainsi qu'une diminution du pHRR de 23%. L'allure de la courbe obtenue pour le co-dépôt_{5%} met de plus en évidence la formation d'une couche barrière protectrice qui se manifeste expérimentalement par

la diminution plus lente de la chaleur libérée par l'échantillon au cours du temps³⁷. En observant les photographies de la Figure 5-27, nous remarquons la formation d'un char qui explique ce comportement de couche barrière.

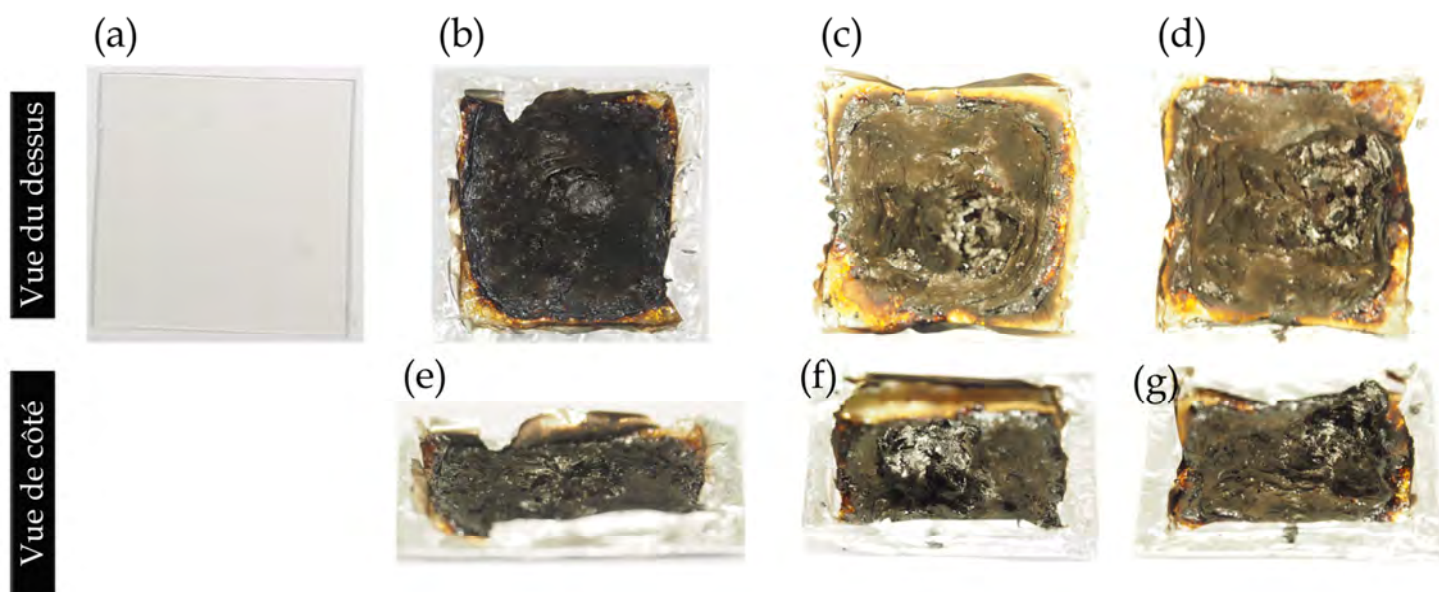


Figure 5-27. Photographie d'un échantillon de PC sans dépôt avant combustion (a), des résidus de PC sans dépôt après combustion (b & e), des résidus de PC/ppHMDSO_{5%} après combustion (c & f), des résidus PC/co-dépôt_{5%} après combustion (d & g).

Le co-dépôt_{5%} possède donc une très bonne performance au feu pour un revêtement de seulement 5 μm , ceci s'expliquant par le fait que le dépôt agit à la fois en phase gazeuse mais également en phase condensée. En effet, nous avons vu que le revêtement silicié permettait de diminuer l'inflammabilité (temps mis par le polymère pour s'enflammer dans des conditions fixées) du matériau en agissant comme couche barrière. La diffusion de l'oxygène vers le matériau est réduite et le polymère ne relargue pas de composés volatils inflammables. Nous limitons ainsi l'apport de combustible et de comburant, ce qui retarde l'apparition de la flamme. Dans l'étape suivante, la couche barrière atteint ses limites et les réactions de combustion démarrent (apparition de la flamme). À cette étape, nous pouvons présumer que ce sont les composés phosphorés qui entrent en jeu :

- par voie physique, en formant une couche carbonée (char) qui isole le matériau de la flamme (Figure 27d & g). La diminution du pHRR et l'augmentation du temps d'ignition sont vraisemblablement dues à cet effet barrière.

Toutefois, il est raisonnable de supposer qu'un mécanisme en phase gazeuse puisse aussi avoir lieu. En effet, une action par voie chimique en phase gazeuse est envisageable et se traduirait par une inhibition des réactions de combustion et donc, par la diminution de la quantité de chaleur libérée puis par l'arrêt des mécanismes de combustion du polymère. D'autres caractérisations plus poussées seraient néanmoins nécessaires afin de conclure sur ces mécanismes complexes mais la compréhension totale des mécanismes de combustion ne sont pas l'objet de nos travaux.

3.2.3. Influence du co-dépôt_{5%} sur la dégradation thermique du substrat polycarbonate

La performance au feu du co-dépôt_{5%} est réellement très intéressante et particulièrement innovante, puisqu'elle diminue l'inflammabilité du PC et diminue la chaleur libérée lors de la combustion en appliquant un revêtement de seulement 5 µm sur le polymère. Si le but de ces travaux n'est pas de comprendre précisément les mécanismes retardateurs de flamme impliqués, nous nous sommes tout de même intéressés à l'influence du revêtement sur la dégradation thermo-oxydante du PC. L'étude du comportement thermique (stabilité, décomposition) a été réalisée à partir d'un substrat de PC : vierge, revêtu par ppHMDSO_{5%} et recouvert par le co-dépôt_{5%}. Les courbes ATG correspondantes et le tableau résumant les températures des différentes étapes de dégradation ainsi que les résidus finaux obtenus sont présentées sur la Figure 5-28.

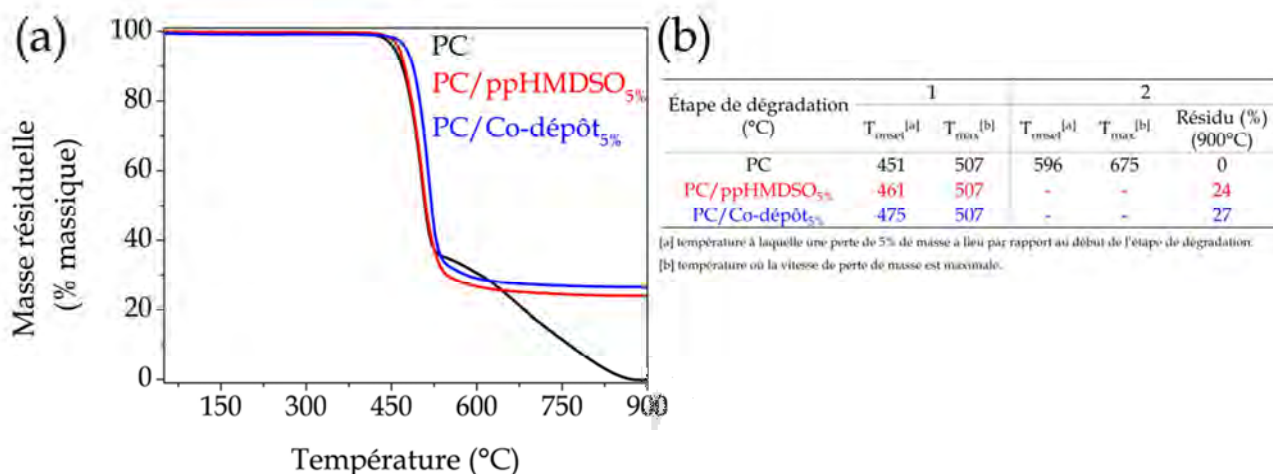


Figure 5-28. (a) Courbes thermogravimétriques sous air (10°C/min) du polycarbonate (PC, noir), du PC revêtu par le ppHMDSO_{5%} (PC/ppHMDSO_{5%}, rouge) et du PC revêtu par le co-dépôt_{5%} (PC/co-dépôt_{5%}, bleu). (b) Tableau résumant les températures de(s) étape(s) de dégradation et du résidu final pour chaque matériau.

La courbe du polycarbonate présente un procédé de dégradation en deux étapes. La première étape de perte de masse du PC a lieu entre 430 et 540°C (de l'ordre de 65%). Une seconde étape de dégradation a lieu entre 550 et 870°C (~ 35%). La dégradation thermo-oxydante du PC est complète à 875°C. Il est intéressant de noter que la température du début de décomposition (T_{onset}) de PC/ppHMDSO_{5%} et de PC/Co-dépôt_{5%} est supérieure à celle du PC pur, ce qui indique un effet stabilisant des revêtements plasma. Ce retardement de l'étape de dégradation est d'autant plus surprenant que les polyphosphates sont connus pour se libérer tôt (effet catalytique). De plus, ce phénomène de stabilisation du polymère est plus marqué dans le cas du co-dépôt_{5%}, ce qui pourrait supposer que le co-dépôt_{5%} est plus compact que le ppHMDSO_{5%}, permettant encore de meilleures propriétés barrière aux gaz et retardant ainsi la libération du gaz. Ceci pourrait expliquer notamment la formation d'une quantité intéressante de char.

Par ailleurs, la seconde étape de dégradation du matériau n'a lieu que pour le PC pur et se solde par une dégradation totale du revêtement et une masse résiduelle restante nulle. Dans le cas du PC revêtu par le ppHMDSO_{5%} ou le co-dépôt_{5%}, nous n'observons qu'une seule étape de dégradation, après quoi les matériaux se stabilisent et présentent une masse résiduelle respectivement de 24% et de 27%. Nous notons donc que les films minces plasma permettent à la fois de retarder la dégradation du substrat polymère (effet barrière) mais également accélère la

formation d'une couche protectrice (char) permettant la protection du substrat. La couche mince de ppHMDSO_{5%} permet à elle-seule d'augmenter la stabilité du substrat à la 1^{ère} étape de dégradation et annihile la 2nd étape, permettant d'obtenir un résidu constitué de 24% de la masse initiale du substrat. Si ce film silicié permet d'améliorer le comportement thermique du PC, l'ajout de phosphore dans sa composition chimique à travers le co-dépôt_{5%} permet d'améliorer encore un peu plus la stabilité du substrat à la chaleur. En effet, la température marquant le début de dégradation du substrat (T_{onset}) est augmentée de 5%, à l'issue de quoi le substrat se stabilise avec une masse résiduelle de 27%. Ainsi, en supposant que la couche barrière est efficace, alors les produits de dégradation seront conservés au sein du film. Or il est largement reconnu que les polyphosphates catalysent la dégradation thermique pour favoriser la formation d'une couche carbonée. La masse résiduelle importante est donc probablement due à la réaction entre les produits de dégradation des polyphosphates conservés dans la couche avec le substrat de polycarbonate, permettant la création d'une couche carbonée protectrice.

3.2.4. Test à l'UL-94 vertical modifié

Le test à l'UL-94 est un test de comportement au feu qui permet de juger de l'inflammabilité d'un polymère et de la vitesse de propagation de la flamme le long de celui-ci. À l'issue de ce test, une classification peut être donnée (cf. Chapitre 2) afin de décrire la capacité ignifugeante du polymère. Ce classement est d'ailleurs très utilisé et reconnu dans le domaine industriel.

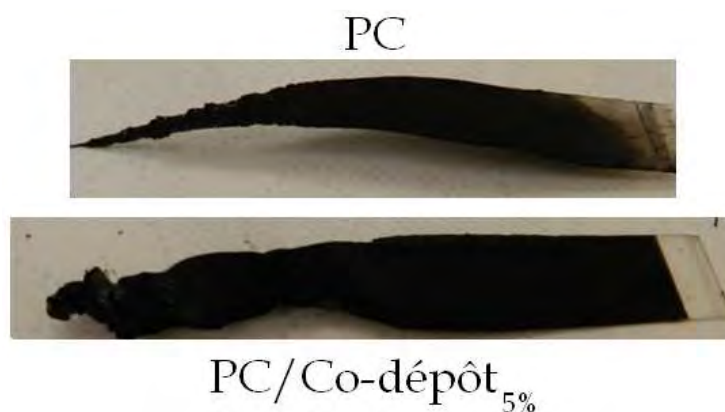


Figure 5-29. Photographies correspondantes à un échantillon de PC et à un des cinq échantillons de PC/Co-dépôt_{5%} testés à l'UL-94 modifié.

Nous pouvons observer que dans le cas du polymère revêtu par le co-dépôt_{5%}, la couche carbonée qui se formait pour le test au cône calorimètre réapparaît pour ce test-ci. Cela signifie que dans ce cas de figure (*i.e.* UL-94 V), le revêtement appliqué par notre procédé de dépôt déstabilise le polymère pour former un char et diminue le temps d'inflammabilité ce qui représente des propriétés très intéressantes. Néanmoins, la classification de ce polymère reste inchangée (*i.e.* V2), du fait de la présence de gouttes enflammées suite à l'exposition répétée de l'échantillon à la flamme. Toutefois ces gouttes ne sont pas dues au revêtement mais à la nature du polymère ou au fait que les bords de ce dernier ne sont pas recouverts. Ainsi, une perspective pourrait être de modifier la viscosité du polymère, en intégrant des taux de charge dans le « bulk », afin d'éviter que le polymère ne goutte.

3.3. Ignifugation du Nylon-6

Nous nous sommes intéressés à l'ignifugation d'un second polymère, le polyamide-6 (PA-6), également connu sous le nom de nylon-6. Ce polymère thermoplastique possède différentes formules chimiques selon la nature de ses unités de répétition. On différencie ainsi le PA-6 et le PA-6,6 (Figure 5-30). Notre étude s'intéressera uniquement au PA-6.

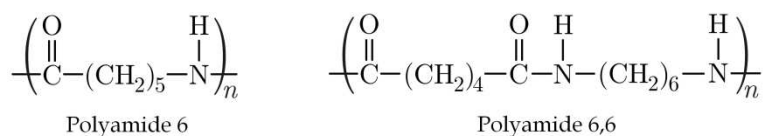


Figure 5-30. Unités de répétition du polyamide 6 et du polyamide 6,6.

Les polyamides sont des matériaux polymères couramment utilisés dans le commerce, soit sous forme de fibres (tapis, vêtements...) ou soit en tant que matériaux usinés (composants de jardin, automobiles, électroménagers...). La PA-6 est un polymère particulièrement sensible à la chaleur puisqu'il possède une température de transition vitreuse d'environ 55°C. De plus, contrairement au polycarbonate, il ne possède pas de propriétés intrinsèques particulières à charbonner. Pour ces raisons, l'ignifugation du nylon-6 peut présenter des difficultés. Si des résultats prometteurs ont déjà été reportés sur le traitement anti-feu de PA-6,6 à partir d'un film mince PDMS²⁵, les propriétés protectrices restent néanmoins

limitées car de tels films siliciés semblent trop minces (jusqu'à 1 μm) pour agir suffisamment longtemps.

Afin d'établir un film mince (5 μm) performant au feu, nous allons utiliser le procédé développé précédemment pour ignifuger le PC et vérifier si celui-ci peut permettre d'améliorer les propriétés retardatrices de flamme du PA-6 en conjuguant les différents modes d'action dus à la présence d'une matrice siliciée dans laquelle sont intégrés des polyphosphates. Nous utiliserons le co-dépôt_{5%} comme revêtement anti-feu, celui-ci ayant démontré une amélioration importante des performances au feu du PC (section 3.2.).

3.3.1. Morphologie et chimie

La morphologie de la surface du film de PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} montre bien un recouvrement complet du substrat (Figure 5-31) qui devrait limiter les composés volatils inflammables du substrat de s'échapper et d'initier trop tôt les réactions de combustion.

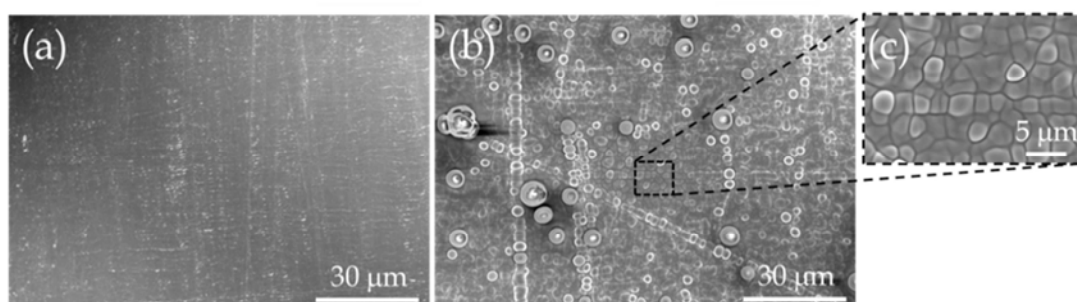


Figure 5-31. Clichés MEB du PA-6 non traité (a), du PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} (b). (c) est un agrandissement de (b).

La morphologie est néanmoins un peu différente de ce que nous avons observé dans les mêmes conditions sur le PC, probablement du fait de la topographie de surface initiale légèrement différente.

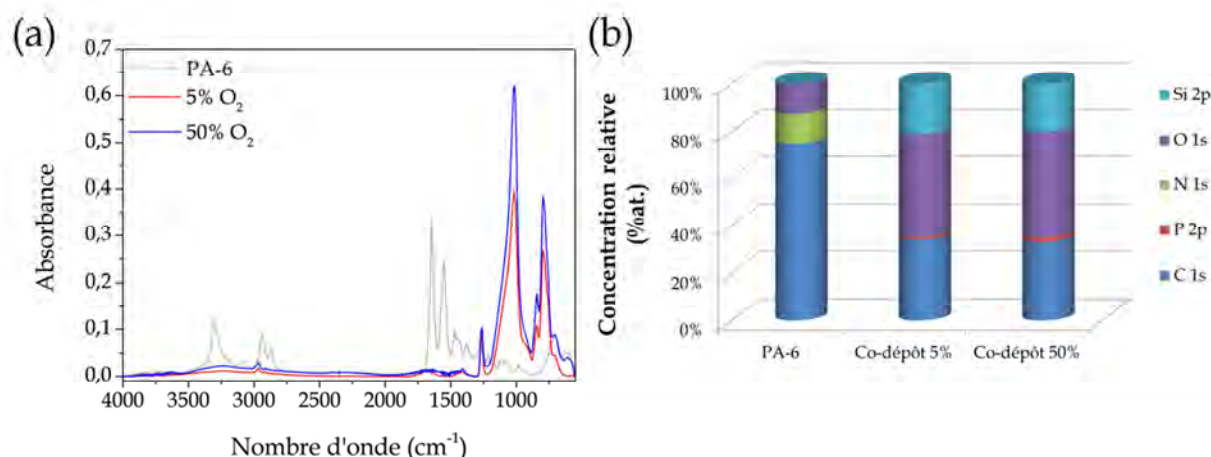


Figure 5-32. (a) Spectres FT-IR (ATR) du substrat (PA-6), du substrat revêtu par le co-dépôt_{5%} et le co-dépôt_{50%}. (b) Concentrations atomiques relatives des différents éléments présents dans le substrat, le co-dépôt_{5%} et le co-dépôt_{50%}.

La chimie du dépôt (Figure 5-32) est quant à elle conforme à ce que nous avons observé sur wafer de silicium et les conclusions à tirer sont les mêmes que celles proposées avec le polycarbonate.

3.3.2. Étude au cône calorimètre

Pour le polyamide-6 seul, il est intéressant de noter que l'ignition a lieu au bout d'environ 50 s d'exposition à un flux de chaleur de 25 kW·m⁻² tandis que le PA-6 recouvert du co-dépôt_{5%} ne prend pas feu, même après une durée d'exposition de 500 s (Figure 5-33). Le film recouvert du co-dépôt_{50%} conduit à un résultat intermédiaire, avec un début d'inflammation au bout de 370 s.

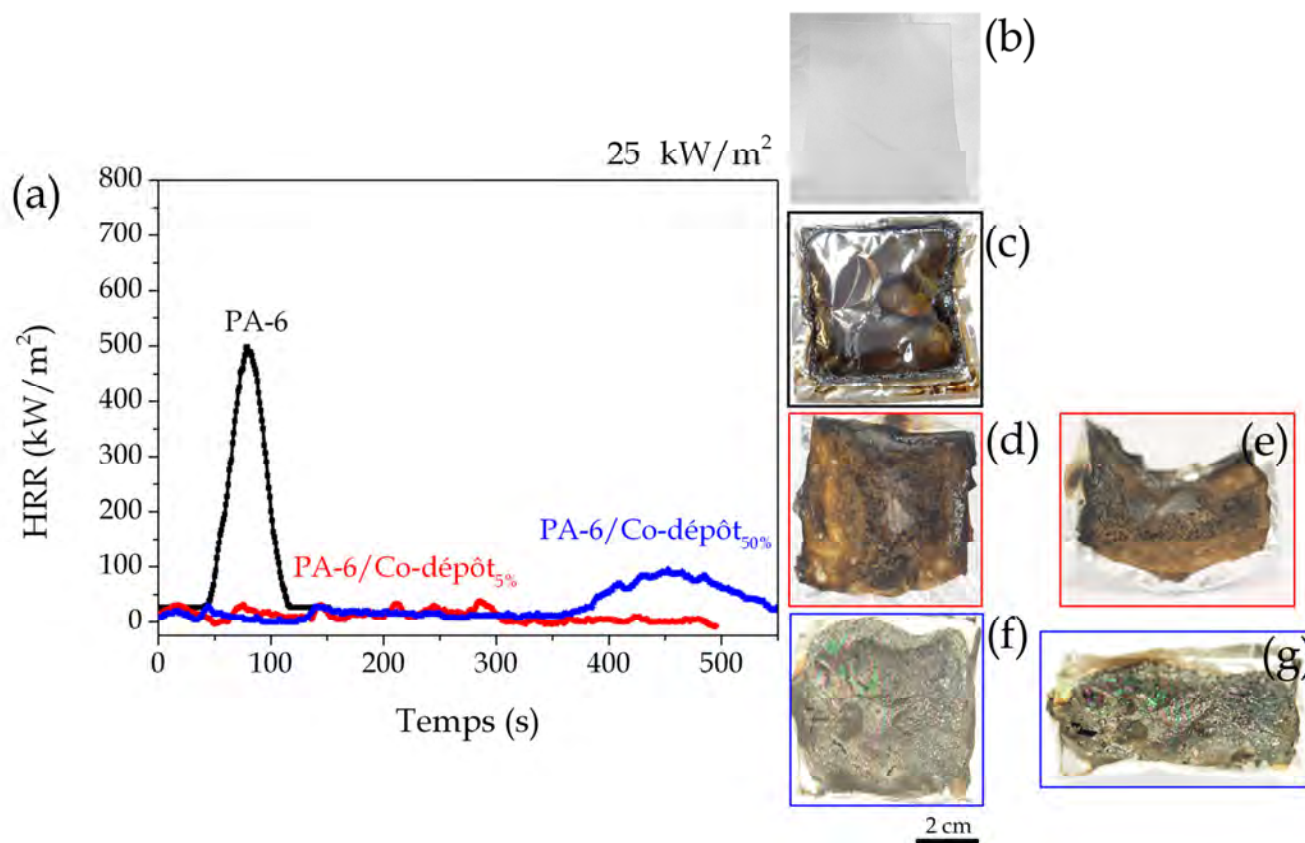


Figure 5-33. (a) Débits calorifique (HRR) en fonction du temps d'exposition à un flux de chaleur incident de $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ de différents matériaux : polyamide-6 (PA-6, noir), PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} (PA-6/co-dépôt_{5%}, rouge) et PA-6 revêtu par le co-dépôt_{50%} (PC/co-dépôt_{50%}, bleu). Les photographies associées aux échantillons testées au cône calorimètre sont présentées et correspondent à : PA-6 sans dépôt avant combustion (b), résidus de PA-6 sans dépôt après combustion (c), PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} après exposition à $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ vu du dessus (d) et de côté (e), et résidus de PA-6 revêtu par le co-dépôt_{50%} après exposition à $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ vu du dessus (f) et de côté (g).

De plus, l'échantillon PA-6/Co-dépôt_{50%} présente une perte de masse de 70% ($\pm 2\%$) après inflammation alors que l'échantillon n'ayant pas du tout brûlé (recouvert du co-dépôt_{5%}) présente une perte de masse de 10% ($\pm 1\%$). Cette perte de masse peut être due notamment à la réaction entre les produits de dégradation des polyphosphates et le polyamide, ou aussi à la libération de gaz issus des produits de dégradation du film et/ou du substrat mais en quantité insuffisante pour permettre la formation d'une flamme.

La Figure 5-34 présente le test au cône calorimètre soumis à un flux de chaleur de $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

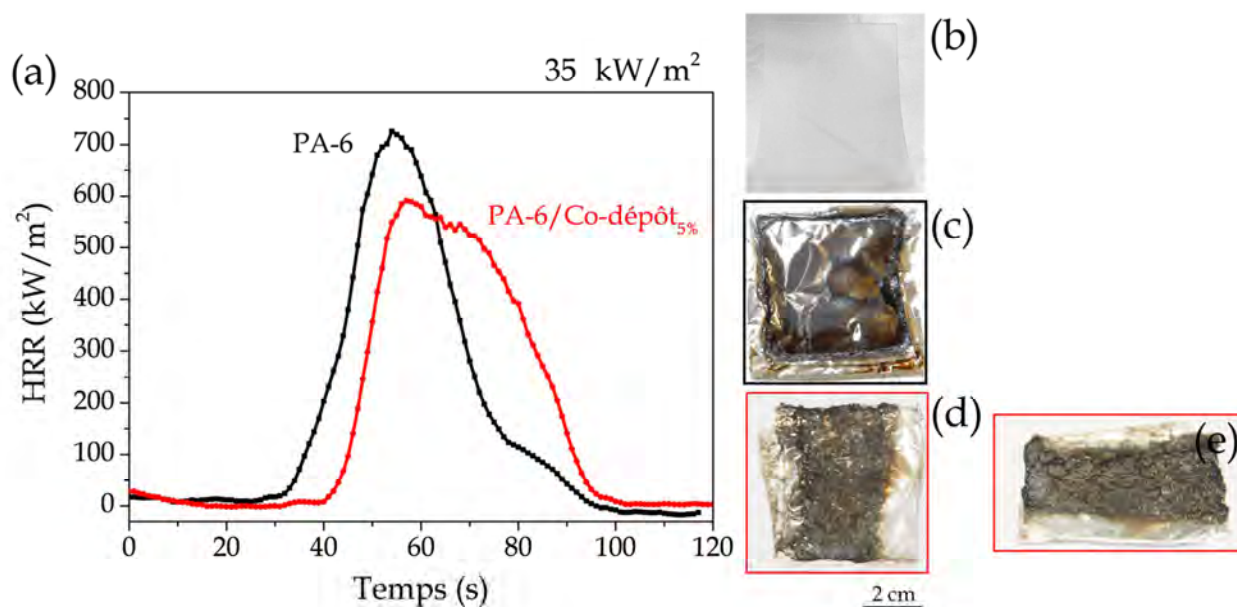


Figure 5-34. (a) Débits calorifique (HRR) en fonction du temps d'exposition à un flux de chaleur incident de $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ de différents matériaux : polyamide-6 (PA-6, noir) et PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} (PA-6/co-dépôt_{5%}, rouge. Les photographies associées aux échantillons testés au cône calorimètre sont présentées et correspondent à : (b) PA-6 sans dépôt avant combustion, (c) résidus de PA-6 sans dépôt après combustion, (d) résidus de PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} après exposition à $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Après une trentaine de secondes, le PA-6 non traité se dégrade suffisamment pour libérer des gaz inflammables en quantité suffisante pour que leur mélange avec l'air puisse être initié par l'arc électrique de l'électrode du cône calorimètre. La combustion commence par la libération d'un flux calorifique important (HRR augmente rapidement). Au-delà de 90 s, la majorité du polymère est consommée et les gaz combustibles s'épuisent. L'échantillon recouvert du co-dépôt_{5%} permet une amélioration significative du pHRR (-20%) par rapport au substrat PA-6 vierge, ainsi qu'une augmentation du temps d'ignition due à la formation d'une couche barrière.

3.3.3. Influence du co-dépôt_{5%} sur la dégradation thermique du Nylon-6

L'étude du comportement thermique du PA-6 a été réalisée à partir du substrat vierge et du substrat revêtu par le co-dépôt_{5%} (Figure 5-35).

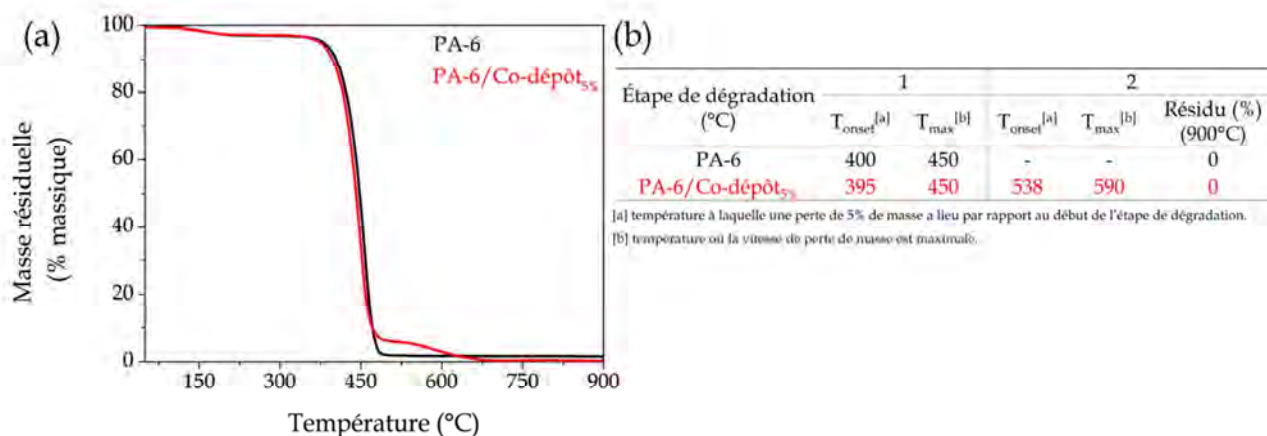


Figure 5-35. (a) Courbes thermogravimétriques sous air (10°C/min) du polyamide-6 (PA-6, noir) et du PA-6 revêtu par le co-dépôt_{5%} (PA-6/co-dépôt_{5%}, rouge). (b) Tableau résumant les températures de(s) étape(s) de dégradation et du résidu final pour chaque matériau.

Nous notons à partir de 130°C une perte de masse mineure (de l'ordre de 3%) associée à une perte d'eau absorbée à la surface. La perte de masse majeure (de l'ordre de 90%) se produit entre 370 et 500°C avec une vitesse de dégradation maximale aux alentours de 450°C. La dégradation thermo-oxydante du PA-6 est complète vers 500°C. Il est intéressant de remarquer que la décomposition du PA-6 est catalysée lorsqu'il est revêtu par le co-dépôt_{5%} (Figure 5-35a, courbe rouge). Le revêtement catalyse le PA-6 jusqu'à 470°C et le stabilise à plus haute température. L'étape majeure de la dégradation de PA-6/Co-dépôt_{5%} a lieu entre 360°C et 490°C avec une vitesse de dégradation proche de celle du PA-6 vierge. Cette première étape correspond à la dégradation du PA-6 et du co-dépôt_{5%} et conduit à la formation d'un résidu carboné thermiquement stable de l'ordre de 6%_{massique} à 500°C. Au-dessus de 540°C, le résidu se dégrade lentement jusqu'à 680°C qui marque la dégradation complète des résidus.

La diminution de la température de début de dégradation intervenant dans le cas où le PA-6 est recouvert du co-dépôt_{5%} peut s'expliquer par l'effet catalytique de l'acide phosphorique formé lors de la décomposition du film mince. Le résidu observé à 500°C prouve l'intervention de réactions chimiques survenant entre les produits de dégradation du PA-6 et ceux provenant du co-dépôt_{5%}, conduisant à la formation de résidus thermiquement plus stables à haute température.

3.3.4. Test à l'UL-94 vertical modifié

Dans le cas de ce test avec le PA-6 comme substrat polymère (Figure 5-36), les résultats sont intéressants, même si l'influence du revêtement paraît moins évidente qu'avec le PC du fait que ce dernier charbonne plus facilement.

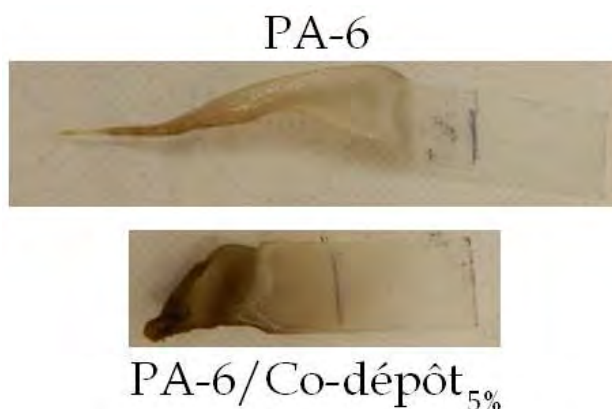


Figure 5-36. Photographies correspondantes à un échantillon de PA-6 et un des cinq échantillons de PC/Co-dépôt_{5%} testés à l'UL-94 modifié.

Cependant, si une fois encore la classification du PA-6 n'est pas modifiée (*i.e.* V2) du fait de la fusibilité intrinsèque au polymère (présence de gouttelettes enflammées suite à l'inflammation de l'échantillon), l'autoextinguibilité du PA-6 revêtu par le co-dépôt est amélioré.

4. Conclusions du Chapitre 5

Une nouvelle stratégie a été développée afin de permettre l'amélioration de la stabilité hydrolytique de revêtements phosphorés. Cette dernière consiste à co-injecter le TEP avec un précurseur silicié (HMDSO), ce dernier devant permettre de renforcer la stabilité des films minces ppTEP.

Afin de permettre le développement de couches minces dans les meilleures conditions, nous avons adapté notre système de dépôt dans le but d'avoir un procédé robuste, reproductible et flexible permettant de travailler dans des gammes assez larges et intéressantes. Nous avons donc choisi d'injecter TEP et HMDSO en tant qu'une seule et même solution, ce qui permet de faire varier facilement les concentrations injectées de l'un ou l'autre des précurseurs.

Après avoir caractérisé les particularités du nouveau système d'injection, nous avons étudié l'influence de la composition du mélange sur les propriétés physico-

chimiques des couches. Nous avons notamment mis en avant la formation d'un film mince de type PDMS dans lequel sont intégrés des polyphosphates. Les vitesses de croissance et la structure chimique des revêtements sont fonction de la solution utilisée. En définitive, nous avons montré que ces dépôts ne sont pas sujets aux réactions d'hydrolyse, ce qui nous a permis de nous intéresser à l'objectif final de nos travaux, à savoir l'ignifugation de polymères grâce à des films minces retardateurs de flamme synthétisés par plasma à la pression atmosphérique.

La première étape a d'abord été d'optimiser les co-dépôts afin de développer des revêtements pouvant permettre de bénéficier d'un effet anti-feu maximal (couche phosphorée et vitesse de dépôt élevée permettant de déposer des couches de quelques micromètres). Les films ainsi retenus ont ensuite été soumis à des tests anti-feu standardisés dans le but d'évaluer les propriétés des nouveaux polymères traités par notre procédé plasma. En résumé, nous sommes finalement parvenus à élaborer des revêtements très fins pour ce domaine possédant des propriétés retardatrices de flammes et permettant d'ignifuger deux polymères fréquemment rencontrés : le PolyCarbonate (PC) et le PolyAmide-6 (PA-6 ou Nylon-6). Toute la difficulté aura été de réussir à combiner une excellente stabilité, une très bonne homogénéité, une vitesse de croissance importante et une spécificité chimique.

Références

- (1) B. Schartel, G. Kühn, R. Mix, J. Friedrich, *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, 287, 579-582.
- (2) S. Bourbigot, C. Jama, M. Le Bras, R. Delobel, O. Dessaux, P. Goudmand, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 66, 153-155.
- (3) S. Liang, N.M. Neisius, S. Gaan, *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76, 1642-1665.
- (4) C. Jama, A. Quédé, P. Goudmand, O. Dessaux, M.L. Bras, R. Delobel, S. Bourbigot, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, « Fire Retardancy and Thermal Stability of Materials Coated by Organosilicon Thin Films Using a Cold Remote Plasma Process », publié dans *Fire and Polymers, ACS Symposium Series* **2001**, 200-213.
- (5) M. Jimenez, S. Bellayer, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Surface and Coatings Technology* **2010**, 205, 745-758.
- (6) V. Totolin, M. Sarmadi, S.O. Manolache, F.S. Denes, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117, 281-289.
- (7) Q. Li, P. Jiang, Z. Su, P. Wei, G. Wang, X. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 854-860.
- (8) P.A. Premkumar, S.A. Starostin, H. De Vries, M. Creatore, P.M. Koenraad, M.C.M. Van De Sanden, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 313-319.
- (9) R.A. Siliprandi, S. Zanini, E. Grimoldi, F.S. Fumagalli, R. Barni, C. Riccardi, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2011**, 31, 353-372.
- (10) J.P. Borra, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, 39, R19-R54.
- (11) G. Socrates, publié dans *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies : Tables and Charts, Wiley* **2001**.
- (12) B.C. Smith, publié dans *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, Taylor & Francis* **1998**.
- (13) N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, *Surface and Coatings Technology* **2010**, 205, 2438-2448.
- (14) N.D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 163-171.
- (15) R. Maurau, N.D. Boscher, J. Guillot, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 316-323.
- (16) E. Lecoq, D. Duday, S. Bulou, G. Frache, F. Hilt, R. Maurau, P. Choquet, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 250-261.
- (17) M.R. Alexander, R.D. Short, F.R. Jones, W. Michaeli, C.J. Blomfield, *Applied Surface Science* **1999**, 137, 179-183.

- (18) L.A. O'Hare, A. Hynes, M.R. Alexander, *Surface and Interface Analysis* **2007**, 39, 926-936.
- (19) N. Rabasso, publié dans Chimie organique : Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques, *De Boeck Supérieur* **2006**.
- (20) A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, *Polymer* **2007**, 48, 7078-7086.
- (21) V.Y. Vassiliev, J.Z. Zheng, S.K. Tang, W. Lu, J. Hua, Y.S. Lin, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 3039-3051.
- (22) M.J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 2599-2610.
- (23) M.J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 3503-3510.
- (24) I. Er-Rifai, C. Jama, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, 486, 316-324.
- (25) M. Jimenez, H. Gallou, S. Duquesne, C. Jama, S. Bourbigot, X. Couillens, F. Speroni, *Journal of Fire Sciences* **2012**, 30, 535-551.
- (26) X. Zhu, F. Aréfi-Khonsari, C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, *Plasma Processes and Polymers* **2005**, 2, 407-413.
- (27) C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, I. Mabilie, E. Sutter, F. Aréfi-Khonsari, *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4, S562-S567.
- (28) F. Fanelli, S. Lovascio, R. D'Agostino, F. Aréfi-Khonsari, F. Fracassi, *Plasma Processes and Polymers* **2010**, 7, 535-543.
- (29) I. Enache, H. Caquineau, N. Gherardi, T. Paulmier, L. Maechler, F. Massines, *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4, 806-814.
- (30) F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 200, 1855-1861.
- (31) R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 304-310.
- (32) P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui, *Applied Surface Science* **1999**, 138-139, 285-291.
- (33) D.W. van Krevelen, *Polymer* **1975**, 16, 615-620.
- (34) F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *EPJ Applied Physics* **2009**, 47, 1-10.
- (35) F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, P. Ségur, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **2005**, 47, B577-B588.
- (36) F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Processes and Polymers* **2012**, 9, 1041-1073.

- (37) B. Schartel, T.R. Hull, *Fire and Materials* **2007**, 31, 327-354.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche se sont déroulés dans le cadre d'un projet (FR-Coatings) dont l'objectif était le développement de revêtements nanocomposites intumescents à effet retardateur de flamme. L'un des défis était notamment de réussir à élaborer des films minces contenant du phosphore et transférable à tous types de substrats polymères, en développant une approche innovante pour cette thématique à savoir la polymérisation plasma à la pression atmosphérique.

Les objectifs fixés par cette thèse étaient multiples.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés au développement d'un procédé de dépôt par DBD opérant à la pression atmosphérique permettant le dépôt d'un revêtement solide contenant du phosphore. Pour ce faire, nous avons élaboré un réacteur permettant le contrôle des paramètres opérationnels et de la qualité de l'environnement de travail, ainsi que la possibilité de disposer de plusieurs dispositifs d'analyse *in situ*, électriques et spectroscopiques.

Nous avons commencé nos travaux par l'étude d'un précurseur possédant une structure relativement simple, le TriÉthylPhosphate. Nous avons ainsi optimisé les conditions opératoires qui ont permis de synthétiser un dépôt ppTEP que nous avons par la suite finement analysé. Cela a permis, d'une part le développement de méthodes d'analyse appliquées aux films minces phosphorés, et d'autre part l'étude des mécanismes de dépôt du TEP dans une AP-DBD d'azote. Sur la base de nos observations, nous avons proposé une voie réactionnelle qui relate la fragmentation du TEP dans la décharge et sa recombinaison en surface pour former un dépôt composé de réseaux polyphosphates et de structures d'hydrocarbures azotés et/ou oxygénés contenant du phosphore.

L'aboutissement de ces travaux a mené à l'étude de la stabilité du revêtement ppTEP, et plus particulièrement à son comportement dans une atmosphère saturée en humidité. En nous appuyant sur des travaux issus de la littérature, nous avons pu comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'hydrolyse de nos films et mettre au point une méthode permettant de suivre la cinétique de dégradation de nos revêtements de manière qualitative et quantitative. La conclusion de cette étude a permis de mettre en exergue les faiblesses de notre procédé et nous avons ainsi

proposé deux solutions visant à améliorer la stabilité hydrolytique de nos films minces.

La première alternative fut d'utiliser un nouveau précurseur qui favoriserait un mécanisme différent de polymérisation plasma et éviterait ainsi la formation d'une quantité trop importante de polyphosphates dans la couche. Le précurseur choisi possède donc une fonctionnalité plus réactive (*i.e.* allyle) sur une structure toutefois relativement proche du TEP afin de permettre une comparaison pertinente qui pourra discriminer l'intérêt du nouveau groupement fonctionnel. Si le changement de monomère n'apporte pas de grands changements dans les conditions opératoires identiques à celles utilisées avec le TEP, nous avons pu mettre en avant la possibilité d'élaborer une large gamme de revêtements différents selon le gaz plasmagène utilisé ou encore selon le principe de hachage de la décharge basé sur le rapport cyclique. Différents mécanismes de croissance ont été une fois encore proposés pour les différentes couches minces réalisées. L'étude de la stabilité hydrolytique des films ont pu mettre en avant la possibilité d'en améliorer la qualité pour certaines conditions.

La seconde alternative fut de co-injecter deux monomères afin de stabiliser le revêtement phosphoré par une autre matrice. Nous avons ainsi étudié l'influence de l'ajout de HMDSO sur la morphologie, la chimie ainsi que la stabilité des revêtements réalisés à base de TEP. Nous avons pu voir que l'ajout de HMDSO favorisait vraisemblablement la formation d'une matrice siliciée dans laquelle seraient incorporés des polyphosphates, ce qui a pour conséquence la synthèse de revêtements hydrolytiquement stables et possédant des vitesses de dépôts intéressantes. La validation de cette stratégie nous a menés à l'optimisation des co-dépôts en vue de l'application anti-feu qui est à l'origine de ce projet de recherche. Après avoir sélectionné plusieurs revêtements présentant des caractéristiques intéressantes, nous avons finalement étudié le comportement au feu de substrats polymères revêtus par les co-dépôts plasma développés. Nous avons pu montrer l'efficacité de certains revêtements qui présentent des effets retardateurs de flamme importants et significatifs pour une épaisseur très faible (quelques micromètres) pour le domaine. Ces excellents résultats ont pu être obtenus grâce à un revêtement agissant en phase condensée et possiblement en phase gazeuse.

Une des perspectives serait d'étudier si des mécanismes ont lieu en phase gazeuse. Le test au micro-calorimètre (PCFC, *Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry*) est une technique qui permet d'évaluer le comportement au feu de polymère, mais contrairement au cône calorimètre, ce test n'est pas dépendant de l'action en phase condensée, ce qui revient à dire qu'il permet une observation précise des effets pouvant avoir lieu en phase gazeuse.

D'autres perspectives d'amélioration peuvent également être envisagées et plus particulièrement au niveau de l'injection. Dans un premier temps, il serait nécessaire de vérifier que nous conservons bien le ratio initial de la solution au niveau de l'injection dans la décharge. Dans un deuxième temps, nous pourrions proposer deux axes de travail qui permettraient d'améliorer le ratio P/Si dans les dépôts :

- en travaillant avec des solutions TEP/HMDSO avec des rapports plus élevés
- en proposant deux injections au lieu d'une co-injection, avec une injection en phase gazeuse et une autre proche de la surface, afin de s'affranchir des cinétiques de réaction différentes entre les deux monomères et favoriser la quantité de polyphosphate intégrée dans une matrice siliciée.

Annexes

Annexe A : Attribution des pics FT-IR

Le tableau ci-dessous résume les pics FT-IR les plus intenses retrouvés dans les spectres des Chapitres 3 & 4.

Tableau Annexe A. Assignement des pics d'absorption pour les spectres FT-IR.

TEP (monomère)	Fréquence d'absorption (cm ⁻¹)			Groupes fonctionnels	Mode vibrationnel
	DEAP (monomère)	ppTEP	ppDEAP		
-	3087	-	-	=C-H ₂	Élongation
-	-	3300-2800	3500-3000	O-H	Élongation
-	-	3200-3000	3200-3000	N-H	Élongation (1 bande : I ^{aire}) (2 bandes : II ^{aire})
2985	2985				Élongation asymétrique
2911	2911				Élongation symétrique
1500-1350	1500-1350	-	-	C-H ₃	Déformation C-H (deux doublets)
1370	1370				Déformation symétrique « umbrella »
1166	1101				Déformation « balancement »
2936	2935	-	-	C-H ₂	Élongation asymétrique
2875	2869	-	-		Élongation symétrique
-	-	1750-1700	1750-1700	C=O	Élongation (carboxyle/cétone)
-	-	1700-1650	1700-1650		Élongation (amide)
-	-	~ 1650	~ 1650	C=N	Élongation (imine/oxime)
-	-	~ 1640	~ 1640	O-H (adsorbé H ₂ O)	Déformation symétrique « cisaillement »
-	1649	-	-	C=C	Élongation
-	-	~ 1550	~ 1560	NH ₂	Déformation symétrique « cisaillement » (amine primaire)
1500-1400	1480 1370	1500-1300	1510-1370	Et-O	Déformation Déformation « hachement »
-	-	1500-1300	~ 1400	C-N	Élongation (amide/amine)
-	-	1500-1300	1500-1230	P=N	Élongation (P=N acyclique)
1263	1275	~ 1230	1270-1200	P=O	Élongation (P=O non associé)
-	-	-	1180-1155		Élongation (P=O associé)
1166	1166	1200-1100	1180-1155	CH ₃ (dans C-O)	Déformation « balancement »
-	-	1100-900	1110-930	P-N(-C)	Élongation asymétrique
-	-	750-650	750-680		Élongation symétrique
-	-	1072	1070	P-O	Élongation symétrique
-	-	987	991	(dans P-OH)	Élongation asymétrique
1026	1032	-	-	P-O	Élongation asymétrique
800 & 822	864	-	-	(dans P-O-C)	Élongation symétrique
-	-	908	~ 895	P-O-P	Élongation asymétrique

Annexe B : Vitesse de croissance des co-dépôts

L'évolution de la vitesse de dépôt des films présentés à l'aide de la surface de réponse (Figure 5-14b du Chapitre 5) est issue des courbes représentées par la Figure ci-dessous.

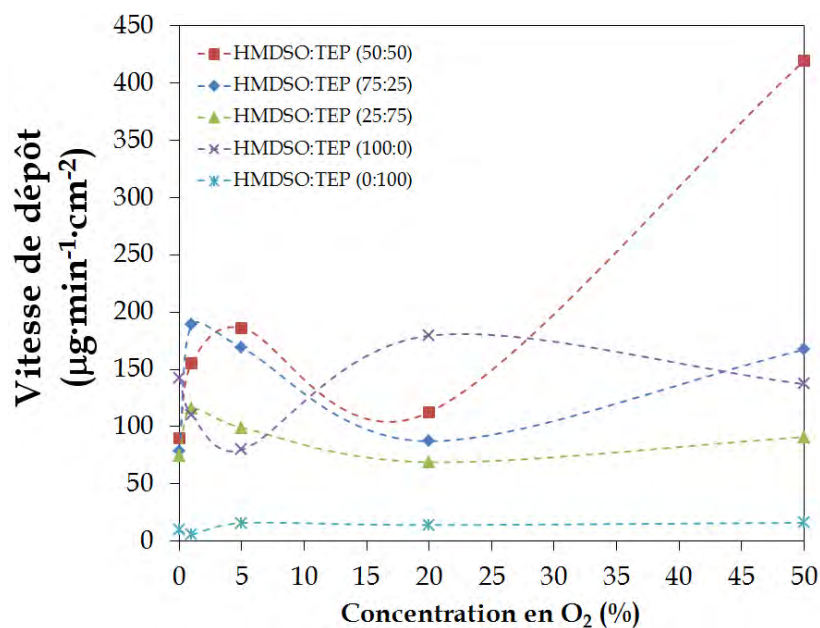


Figure Annexe B. Évolution des vitesses de croissance des co-dépôts en fonction de la solution d'injection utilisée et de la concentration en oxygène.

Annexe C : Liste des publications et brevets

Publications

- *Projet FR-Coatings (Thèse)*

F. Hilt, D. Duday, N. Gherardi, G. Frache, J. Bardon, P. Choquet, Plasma deposition of an organophosphorus coating at atmospheric pressure, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 556-563.

F. Hilt, D. Duday, N. Gherardi, G. Frache, J. Didierjean, P. Choquet, Plasma polymerisation of an allyl organophosphate monomer by atmospheric pressure pulsed-PECVD : insights into the growth mechanisms, *RSC Advances* **2015**, 5, 4277-4285.

F. Hilt, D. Duday, N. Gherardi, A. Laachachi, P. Choquet, Innovative approach to deposit flame-retardant thin films on PC and PA-6 based on atmospheric pressure PECVD of HMDSO and TEP. *À soumettre*.

- *Autres projets*

F. Hilt, N.D. Boscher, D. Duday, N. Desbenoit, J. Levalois-Grützmacher, P. Choquet, Atmospheric pressure plasma-initiated chemical vapor deposition (AP-PiCVD) of poly(diethylallylphosphate) coating : a char-forming protective coating for cellulosic textile, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2014**, 6, 18418-18422.

N.D. Boscher, D. Duday, P. Heier, K. Heinze, F. Hilt, P. Choquet, Plasma polymer membranes for immobilising metalloporphyrins, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 336-344.

E. Lecoq, D. Duday, S. Bulou, G. Frache, F. Hilt, R. Maurau, P. Choquet, Plasma polymerization of APTES to elaborate nitrogen-containing organosilicon thin films : influence of process parameters and discussion about the growing mechanisms, *Plasma Processes and Polymers* **2013**, 10, 250-261.

N.D. Boscher, D. Duday, P. Heier, K. Heinze, F. Hilt, P. Choquet, Atmospheric pressure plasma polymerisation of metalloporphyrins-containing mesoporous membranes for gas sensing applications, *Surface and Coatings Technology* **2013**, 234, 48-52.

N.D. Boscher, F. Hilt, D. Duday, G. Frache, T. Fouquet, P. Choquet, Atmospheric pressure plasma-initiated chemical vapor deposition using ultra-short square pulse dielectric barrier discharge, *Plasma Processes and Polymers* **2015**, 12, 66-74.

Brevets

Nicolas D. Boscher, Patrick Choquet, David Duday, Florian Hilt. Method for Forming Regular Polymer Thin Films using Atmospheric Pressure Plasma Deposition. Luxembourg Patent Application LU92445 (PCT extended).

Abdelghani Laachachi, Julien Bardon, Florian Hilt, Kadir Apaydin. Flame resistant composites. European Patent Application EP14191315.2.

RÉSUMÉ

Ces travaux de thèse portent sur le développement d'une nouvelle génération de revêtements phosphorés élaborés par le biais d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la pression atmosphérique. L'objectif est de conférer à des polymères synthétiques des propriétés ignifuges performantes grâce à un film mince anti-feu innovant.

La stratégie adoptée est basée sur une technologie plasma froid robuste qui consiste à injecter un précurseur organophosphoré en phase gazeuse dans une décharge à barrière diélectrique opérant à la pression atmosphérique. Ses recherches posent les fondements de la polymérisation plasma à la pression atmosphérique de composés phosphorés et identifient les conditions favorisant l'élaboration de couches hydrolytiquement stables et protectrices au feu. Dans un premier temps, les travaux se concentrent sur l'optimisation des conditions opératoires, la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués et l'étude de la stabilité des dépôts dans le temps. La seconde partie s'intéresse à l'amélioration des revêtements afin d'obtenir des films de qualité supérieure en vue des tests anti-feu.

À l'issue de ces travaux, la performance au feu des couches minces les plus prometteuses est testée sur différents polymères techniques, *i.e.* le polycarbonate et le polyamide-6. Cette étude se conclut en résumant l'influence des paramètres du procédé ainsi que des différentes structures de monomère sur les mécanismes de croissances des revêtements, leur stabilité et performance au feu.

MOTS-CLÉS : retardateur de flamme, film mince, phosphore, polyphosphate, hydrolyse, PECVD, Décharges à Barrière Diélectrique (DBD), pression atmosphérique.

Development of flame-retardant phosphorus-containing coatings synthesized by plasma polymerization at atmospheric pressure

ABSTRACT

This PhD work is focused on the development of next-generation phosphorus-containing coatings elaborated by atmospheric pressure - plasma enhanced chemical vapor deposition. The objective is to provide efficient fireproofing properties to synthetic polymers through an innovative flame-retardant thin film.

The supported strategy is based on a robust cold plasma technology, which consists in injecting an organophosphorus precursor as a vapor into an atmospheric pressure - dielectric barrier discharge. These researches constitute a backbone for the atmospheric pressure plasma polymerization of phosphorus-containing compounds and identify conditions promoting the development of hydrolytically stable and fire-resistant coatings. In a first phase, investigations focus on the optimization of operating conditions, the understanding of the reaction pathways involved and the study of the deposits stability over time. The second part is interested in the improvement of the coatings to obtain high-quality thin films in view to flame-retardant tests.

At the outcome of this study, the flame-retardant performances of the most promising coatings are tested on different polymers, *i.e.* polycarbonate and polyamide-6. This study concludes by summarizing the influence of the process parameters as well as the different monomer structures on the thin films growth mechanisms, stability and flame-retardant performance.

KEYWORDS: flame-retardant, thin film, phosphorus, polyphosphate, hydrolysis, PECVD, Dielectric Barrier Discharges (DBD), atmospheric pressure.